BESTIMMUNG DER HALBWERTSZEIT VON ^{210}Pb

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Axel Höhndorf

aus Berlin

1968

BESTIMMUNG DER HALBWERTSZEIT VON ^{210}Pb

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Axel Höhndorf

aus Berlin

1968

1. Referent: Dr. I. Wendt

2. Referent: Prof. Dr. K.H. Lindenberger

3. Referent: Prof. Dr. K. Strobach

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 3.7.1968

Tag der Promotion: 23. OKT 1968

Inhaltsverzeichnis
==========

0. Zusammenfassung

1. Einleitung

2. Methode der Halbwertszeitbestimmung
   2.1. Prinzip
   2.2. Absolutbestimmung der ^{210}Pb-Aktivität
   2.3. Messung der ^{210}Pb-Konzentration

3. Beschreibung der Apparatur
   3.1. Flüssigkeitsszintillatormeßplatz
   3.2. Halbleiterdetektor

4. Experimentelle Durchführung der Aktivitätsbestimmung
   4.1. Absoluteichung der ^{208}Po-Lösung

   4.11. α-Nachweis in flüssigem Szintillator
   4.12. Verhalten von Poloniumlösungen in flüssigem Szintillator
   4.13. Ergebnisse der Aktivitätsmessung

   4.2. Testmessungen mit dem Halbleiterdetektor

   4.21. Herstellung der α-Präparate
   4.22. Auswertung der α-Spektren
   4.23. Aktivitätsverhältnis der Poloniumisotope in der ^{208}Po-Lösung
   4.24. Reproduzierbarkeit der Aktivitätsverhältnismessung
   4.25. Messungen an Mischungen mit bekannter spezifischer Aktivität

   4.3. Aktivitätsbestimmung der ^{210}Pb-Lösung

   4.31. Ansatz der Meßlösungen
   4.32. Vergleichsmessung der Aktivität der salpetersauren und salzsauren ^{210}Pb-Lösungen

   4.321. Messungen mit dem ß-γ-Flüssigkeitszählrohr
   4.322. Messungen mit dem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall

   4.33. Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung
   4.34. Auswertung der Meßergebnisse

5. Massenspektrometrische Bestimmung der ^{210}Pb-Konzentration

5.1. Messungen an natürlichen Bleilösungen
5.2. Messung der ^{210}Pb-Konzentration

6. Halbwertszeit von ^{210}Pb und Fehlerdiskussion

7. Anwendung der ^{210}Po-Bestimmung in der Geochronologie

7.1. Methoden der physikalischen Altersbestimmung
7.2. Vergleich der Methoden zur Messung der ^{210}Pb-Aktivität
7.3. ^{210}Po-Bestimmung an Uranpechblenden

Literaturverzeichnis

0. Zusammenfassung

Die Halbwertszeit von ^{210}Pb wurde durch Messung der spezifischen Aktivität und der ^{210}Pb-Konzentration einer RaD-Lösung bestimmt. Als Ergebnis wurde 22.26 ± 0.22 a (2σ-Fehler) erhalten.

Die Aktivitätsmessung erfolgte an der α-Strahlung des ^{210}Po. Als Meßmethode diente eine α-spektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse mit ^{208}Po als Tracer. Die ^{210}Pb-Konzentration wurde massenspektrometrisch durch Isotopenverdünnungsanalyse gemessen.

Das entwickelte Verfahren zur ^{210}Po-Bestimmung wurde hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf geophysikalische Problemstellungen geprüft. In allen Fällen, in denen sich das Polonium herauslösen läßt, erlaubt die Methode eine schnelle und genaue Absolutmessung der Aktivität, die im Bereich geringer Aktivitäten den üblichen Zählverfahren an Empfindlichkeit überlegen ist. Zur Demonstration wurde die RaF-Aktivität von Uranpechblenden bestimmt.

1. Einleitung

Als Glied der natürlichen Zerfallsreihe des ^{238}U und längstlebiges Folgeprodukt des gasförmigen Zwischenisotops ^{222}Rn ist das RaD (^{210}Pb) Bestandteil aller uranhaltigen Minerale und gelangt durch die Exhalation des Radons aus der Erdoberfläche in den atmosphärischen Kreislauf. Daraus resultiert das Interesse der Geophysik an diesem Isotop. Es wird zu kernphysikalischen Altersbestimmungen nach der von HOUTERMANS 1951 vorgeschlagenen RaD-Methode (1) und insbesondere zu Untersuchungen des radioaktiven Gleichgewichtes in der natürlichen Zerfallsreihe herangezogen. Es bildet somit ein wichtiges Hilfsmittel zur Interpretation der nach den Blei-Verfahren erhaltenen Alterswerte. Weiterhin konnten z.B. Messungen der RaD-Aktivität in der Atmosphäre Aufschlüsse über den Kreislauf

der troposphärischen Aerosole geben (2), und der RaD-Gehalt der Niederschläge ermöglichte es CROZAZ und FABRI (3) die Schneeakkumulationsrate in relativ unzugänglichen Polgebieten zu bestimmen.

Die geophysikalischen Untersuchungen erfordern fast stets eine Absolutbestimmung der Aktivitätskonzentration. Die direkte Absolutmessung stellt hohe Anforderungen. Am einfachsten ist sie an α-Strahlern, weil dabei allenfalls Absorptionskorrekturen nötig sind. Für ß- und γ-Strahlung sind im allgemeinen eine größere Zahl von Korrekturen erforderlich, wodurch die Genauigkeit stark eingeschränkt wird. Man wird daher der direkten Absolutmessung nach Möglichkeit die Eichung mit Standardpräparaten vorziehen.

Die RaD-Präparate werden häufig aus einer definierten Menge Radon hergestellt (4). In die Berechnung der Aktivität dieser Präparate geht die Zerfallskonstante des RaD ein. Es ist überraschend, daß es bis in die jüngste Zeit nicht gelang, die in ihrer Kenntnis bestehende beträchtliche Unsicherheit wesentlich zu vermindern.

Tabelle 1 Veröffentlichte Halbwertszeiten von RaD(^{210}Pb)

T_{RaD}	Jahr und Autor der Veröffentlichung	
16.5 ± 0.5	1910 G.N. Antonoff	(5)
22.5 ± 0.4	1919 E. Albrecht	(6)
19.5	1929 M. Curie, I. Curie	(7)
23	1929 I. Curie	(8)
22	1931 Intern. Radium Standard Commission	(9)
25.4 ± 1.5	1950 F. Wagner	(10)
19.4 ± 0.35	1955 J. Tobailem	(11)
22.4 ± 0.4	1957 W.F. Merritt u.a.	(12)
20.4 ± 0.3	1959 G. Harbottle	(13)
23.3. ± 0.5	1959 B.D. Pate u.a.	(14)
21.4 ± 0.5	1960 W.R. Eckelmann u.a.	(15)
22.85 ± 0.7	1963 L. Imre u.a.	(16)
21.96 ± 0.51	1964 H. Ramthun	(17)
22.26 ± 0.22	1968 diese Arbeit	

Wie die Übersicht in Tabelle 1 zeigt, gehen die Versuche, die Halbwertszeit des ^{210}Pb zu bestimmen, bis fast in die Zeit der Entdeckung der Radioaktivität zurück. Von der Internationalen-Radium-Standard-Kommission wurde im Jahre 1931 als damals wahrscheinlichster Wert für die Halbwertszeit von ^{210}Pb 22 Jahre angenommen. Wie die Tabelle 1 weiter zeigt, sind von den danach veröffentlichten Messungen die Fehlerangaben oft zu optimistisch, sodaß die wahre Unsicherheit der publizierten Halbwertszeit durch sie nur mangelhaft charakterisiert wird.

Als Meßmethode diente den meisten Autoren die Beobachtung der Abnahme der Aktivität von RaD-Präparaten mit Ionisationskammern oder 4π-Proportionalzählern. Messungen dieser Art bieten große Schwierigkeiten, da sie eine über Jahre stabile Zählanordnung erfordern und die relative Abnahme der Aktivität während der Meßzeit sehr gering ist.

ECKELMANN, BROECKER und KULP (15) umgingen diese Schwierigkeit, indem sie eine "geologische Methode" zur Halbwertszeitbestimmung heranzogen. Sie extrahierten das Blei aus Uranmineralen, die sich im säkularen Gleichgewicht befanden und benutzten das nachwachsende RaF (^{210}Po) zur Absoluteichung eines α-Szintillationszählers. Mit dem so geeichten Zähler bestimmten sie die ^{210}Po-Aktivität im partiellen Gleichgewicht mit einer bekannten Zahl von ^{210}Pb-Atomen, die sie aus dem Zerfall einer bekannten Menge Radon erhielten. Die Radonbestimmung erfolgte an der γ-Strahlung des ^{214}Bi (RaC) durch Vergleich mit einem Radiumstandard. Systematische Fehler durch den Radiumstandard und durch Abweichungen vom säkularen Gleichgewicht in den Uranmineralen sind in der Fehlerangabe für die Halbwertszeit nicht eingeschlossen.

RAMTHUN (17) bestimmte die Halbwertszeit von ^{210}Pb aus dem kalorimetrischen Vergleich zweier emanationsdicht eingeschlossener Radiumpräparate mit verschiedenem Einschlußalter. Die Berechnung ist kompliziert und erfordert die Kenntnis der mittleren Zerfallsenergien und Zerfallskonstanten der Radiumfolgeprodukte. Es ist daher schwer zu entscheiden, inwieweit

das von ihm erhaltene Ergebnis mit systematischen Fehlern behaftet ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde es unternommen, durch eine Neubestimmung der Halbwertszeit von ^{210}Pb zur Klärung dieses Problems beizutragen. Als Voraussetzung hierfür war ein möglichst genaues Meßverfahren zur Absolutbestimmung der ^{210}Pb-Zerfallsrate zu entwickeln. Es zeigte sich, daß die Methode der α-spektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse mit ^{208}Po als Tracer eine sehr genaue absolute Aktivitätsbestimmung des ^{210}Po ermöglicht und damit in gewissen Fällen eine Methode zur Absolutmessung von ^{210}Pb darstellt. Der hier erhaltene geeichte RaD-Standard bildet darüber hinaus die Grundlage für die Eichung von Zählanordnungen und ist damit von großem Nutzen für die praktische Durchführung von RaD-Bestimmungen zur Lösung geophysikalischer Probleme.

2. Methode der Halbwertszeitbestimmung

2.1. Prinzip

Die Halbwertszeit T eines radioaktiven Nuklids mit der Zerfallskonstante λ ist definiert als diejenige Zeit, in der die Hälfte einer vorgegebenen Zahl N von Atomen zerfallen ist. Sei $(-\dot{N})$ die von N Atomen pro Zeiteinheit zerfallende Zahl von Atomen, so folgt aus dem exponentiellen Zerfallsgesetz entsprechend der Definition der Halbwertszeit

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{N}{(-\dot{N})} \cdot \ln 2 = \frac{K}{A} \ln 2 \qquad (2.1.)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Beziehung zur Bestimmung der Halbwertszeit von ^{210}Pb (RaD) benutzt, indem unabhängig voneinander die spezifische Zerfallsrate A_D und die ^{210}Pb-Konzentration K_D einer RaD-Lösung gemessen wurden.

Als Stammlösung (RaD-IIo) diente eine trägerfreie Lösung von ^{210}Pb in 2,5 N-HNO_3 mit einer spezifischen Aktivität von

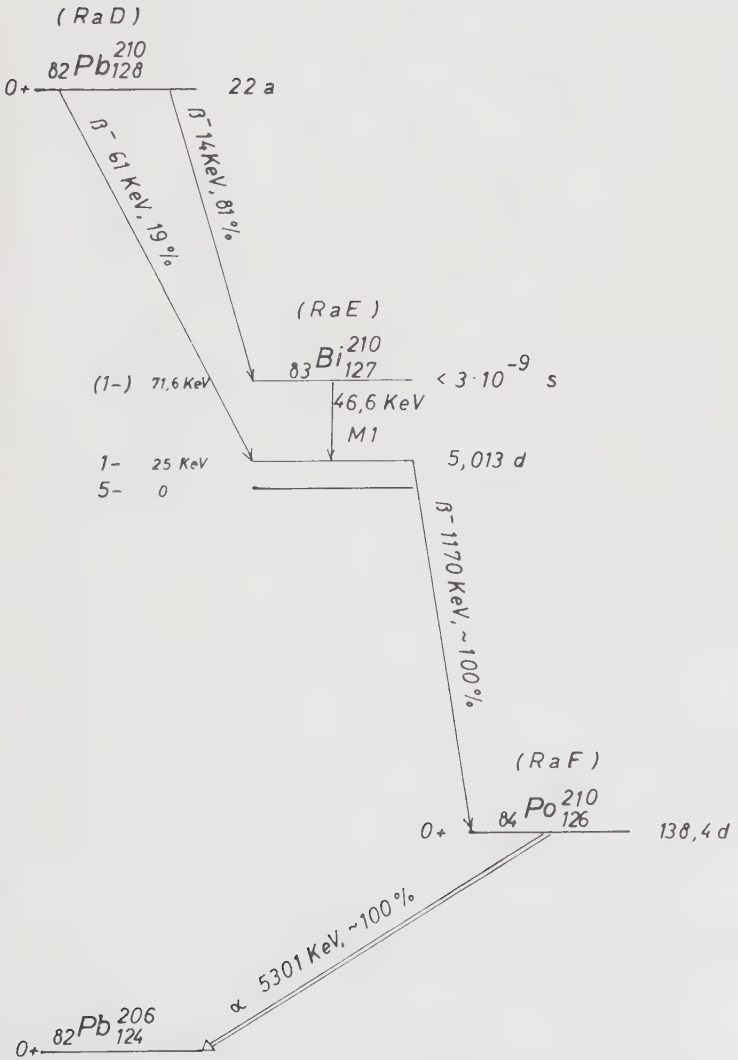


Fig. 1 Zerfallsschema des RaD nach Dzhelepov und Peker (31)
(Verzweigungen mit relativer Wahrscheinlichkeit < 0,01 % sind weggelassen)

ca. 0,4 mc/g. Das ^{210}Pb war (nach Angabe der Lieferfirma Buchler & Co.) im Februar 1960 aus Altradium ohne Bleizusatz abgeschieden worden, sodaß in der Stammlösung radioaktives Gleichgewicht angenommen werden konnte.

2.2. Absolutbestimmung der ^{210}Pb-Aktivität

Wie aus dem Zerfallsschema des RaD (Fig. 1) hervorgeht, stehen im Prinzip zur Aktivitätsbestimmung die weiche ß-Strahlung ($ß_{max}$ = 61 KeV) und die 46,6 KeV-γ-Strahlung des ^{210}Pb, die ß-Strahlung ($ß_{max}$ = 1,17 MeV) des ^{210}Bi sowie die 5,30 MeV-α-Strahlung des ^{210}Po zur Wahl. Der direkten Absolutbestimmung der Zerfallsrate anhand einer dieser Strahlungen stehen jedoch erhebliche experimentelle und meßtechnische Schwierigkeiten entgegen. ß-Strahlung eignet sich ganz allgemein schlecht zu Absolutmessungen, und speziell im vorliegenden Fall wirkt sich das Nachwachsen der ebenfalls radioaktiven Folgeprodukte des ^{210}Pb störend aus. Desgleichen ist die Bestimmung der Zerfallsrate aus der Intensität der 46,6 KeV-γ-Strahlung nicht möglich, da die Zählausbeute eines γ-Detektors hinreichend genau nur mit geeichten RaD-Vergleichsstandards bestimmt werden kann. Die Absolutbestimmung der α-Aktivität des ^{210}Po läßt sich meßtechnisch mit flüssigem Szintillator zwar sehr genau durchführen, doch wegen der Störung durch die ß-Übergänge muß hierbei das ^{210}Po quantitativ aus der RaD-Lösung abgetrennt werden, um aus der α-Aktivität auf die Zerfallsrate des ^{210}Pb rückschließen zu können. Dadurch wird das Verfahren mit einer erheblichen Unsicherheit belastet.

Eine sehr genaue Meßmethode stellt dagegen die in dieser Arbeit verfolgte indirekte Bestimmung der ^{210}Po-Aktivität dar: Gibt man vor der Abtrennung des Poloniums zu der RaD-Lösung eine genau bekannte Menge eines anderen Poloniumisotops (in diesem Fall ^{208}Po), so folgt die gesuchte ^{210}Po-Konzentration dann allein aus dem Verhältnis der beiden Poloniumisotope. Die Abtrennung braucht in diesem Fall nicht quantitativ zu sein,

und man braucht auch die Zählausbeute nicht zu kennen. Die absolute Zerfallsrate muß nur für die ^{208}Po-Lösung bestimmt werden. Da dieses Isotop jedoch ebenso wie ^{210}Po ein reiner α-Strahler ist (nur $3 \cdot 10^{-3}$% der Zerfälle verlaufen durch K-Einfang zum ^{208}Bi), läßt sich die Eichung meßtechnisch sehr genau durchführen.

Als Detektor für die Absolutbestimmung der ^{208}Po-Lösung kam nur ein Zähler mit 4π-Geometrie und 100%iger Ansprechwahrscheinlichkeit in Frage, da für die Ermittlung der Zählausbeute anderer Zählanordnungen geeichte Vergleichsstandards erforderlich sind. Zähler mit nahezu idealer 4π-Geometrie sind flüssige Szintillatoren, denen die aktive Lösung direkt beigemischt wird. Für den α-Nachweis bieten sich hierbei hervorragende Zählbedingungen, da durch die homogene Verteilung der aktiven Substanz im Szintillator Verluste durch Selbstabsorption ausgeschlossen sind. Der α-peak ist durch ein breites Tal niedriger Zählrate von den Rauschimpulsen getrennt (s. Abschn. 4.11., Fig. 2), so daß die integrale Zählrate sehr genau ermittelt werden kann. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für α-Strahlung beträgt 100%, wie SELIGER (18) und IHLE et.al. (19)durch Vergleichsmessungen mit einem 4π-Gasproportionalzähler gezeigt haben. Dem vorliegenden Meßproblem war diese Methode besonders angepaßt, da speziell die Aktivitätsbestimmung von Flüssigkeiten in sehr einfacher Weise möglich ist. Die Absoluteichung der ^{208}Po-Lösung erfolgte daher durch interne Zählung im flüssigen Szintillator (s.Abschn. 4.1.). Wie die Ergebnisse (s.Abschn. 4.13.) zeigen, lag die Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessung in den Grenzen der statistischen Fehlerbreite, so daß die Genauigkeit der Aktivitätsangabe für die ^{208}Po-Lösung durch den statistischen σ-Fehler von etwa $\pm$ 1‰ gegeben war.

Das Verhältnis der Poloniumisotope ^{210}Po/^{208}Po wurde α-spektrometrisch mit einem Halbleitersperrschichtzähler gemessen. Die α-Energien des ^{208}Po (E_α = 5,11 MeV) und des ^{210}Po (E_α = 5,30 MeV) liegen für einen solchen Detektor genügend weit auseinander, um

eine quantitative Trennung der beiden Isotope zu ermöglichen (s.Abschn. 4.22, Fig. 4). Anhand von angesetzten Mischungen der beiden Poloniumisotope mit bekanntem Mischungsverhältnis wurden Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der α-spektrometrischen Bestimmung geprüft. Bei sorgfältiger Auswertung der α-Spektren (s.Abschn. 4.22) lag die Reproduzierbarkeit innerhalb der aus der Zählstatistik erwarteten Grenzen (s.Abschn. 4.24), und es ergab sich im Rahmen der statistischen Fehler von $\pm$ 2°/oo Übereinstimmung des gemessenen mit dem vorgegebenen Aktivitätsverhältnis (s.Abschn. 4.25).

Für die Aktivitätsbestimmung mußte die spezifisch zu hoch aktive Stammlösung RaD-IIo in mehreren Schritten verdünnt werden (s.Abschn. 4.31). Da die Abtrennung des Poloniums durch spontane Abscheidung auf Silber nur aus salzsauren Lösungen zu brauchbaren α-Präparaten führt, mußten die Meßlösungen außerdem noch in salzsauren Zustand überführt werden. Zur Bestimmung der Ausbeute dieser chemischen Umwandlung wurde anhand der γ-Strahlung des ^{210}Pb und der ß-Strahlung des mit dem ^{210}Pb im Gleichgewicht stehenden ^{210}Bi die ^{210}Pb-Aktivität der salzsauren mit der der salpetersauren RaD-Lösungen verglichen. Damit wurde der notwendige Anschluß der ^{210}Pb-Konzentration der Meßlösungen an die Stammlösung erhalten (s.Abschn. 4.32).

Nicht direkt verglichen werden konnte die ^{210}Po-Aktivität der Meßlösungen mit der der Stammlösung, weil, wie bereits erwähnt, für die direkte Bestimmung der α-Aktivität des ^{210}Po eine quantitative Abtrennung des Poloniums erforderlich wäre. Da jedoch aus der ^{210}Po-Aktivität die Zerfallsrate des ^{210}Pb bestimmt werden sollte, mußte die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen ^{210}Pb und ^{210}Po in den Meßlösungen durch zeitlich genügend weit auseinanderliegende Messungen verfolgt werden. Der Beobachtungszeitraum erstreckte sich über etwa 3 Halbwertszeiten des ^{210}Po vom Zeitpunkt der chemischen Umwandlung der Meßlösungen an gerechnet und erlaubte damit eine hinreichend genaue Extrapolation auf den Gleichgewichtswert

der ^{210}Po-Aktivität (s.Abschn. 4.34). Als Mittelwert aus insgesamt 22 Messungen ergab sich für die auf den Zeitpunkt der chemischen Umwandlung (15.9.1966) bezogene ^{210}Pb-Aktivität der Stammlösung RaD-IIo

$$A_D = (8{,}123 \pm 0{,}028) \cdot 10^8 \ \frac{dpm}{g\ RaD\text{-}IIo}$$

2.3. Messung der ^{210}Pb-Konzentration

Die ^{210}Pb-Konzentration in der Stammlösung wurde mit einem Massenspektrometer (ATLAS CH3) durch Isotopenverdünnungsanalyse gemessen. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß zu der Probe ein "Isotopenspike", d.h. eine bekannte Menge des gesuchten Elements, jedoch mit anderer Isotopenzusammensetzung als sie in der Probe vorliegt, zugesetzt wird. Aus den separat gemessenen Isotopenverhältnissen von Probe, Spike und Mischung läßt sich dann mit der bekannten Spikekonzentration die Konzentration des gesuchten Isotops in der Probe berechnen.

Als Isotopenspike für die ^{210}Pb-Messung konnten Lösungen von natürlichem Blei verwendet werden, insbesondere da sie keinen massenspektrometrisch meßbaren Anteil an ^{210}Pb besitzen. Die Lösungen wurden durch Auflösung von metallischem Blei hergestellt und die aus dem Ansatz erhaltenen Konzentrationswerte durch Isotopenverdünnungsanalysen mit einer in ^{204}Pb angereicherten Bleilösung massenspektrometrisch kontrolliert. Diese Kontrollmessungen sind in Abschnitt 5.1 (Tabelle 13) in der Weise dargestellt, daß jeweils die mit den verschiedenen Blei-Standardlösungen gemessene Konzentration der ^{204}Pb-Lösung aufgeführt wurde. Im Rahmen der mit dem Massenspektrometer erzielbaren Genauigkeit von ± 1% ergaben sich hierbei keine Abweichungen von der gravimetrisch bestimmten Konzentration der ^{204}Pb-Lösung.

Für jede Bleianalyse waren etwa 20 µg Blei erforderlich, das entspricht im Falle des ^{210}Pb einer Aktivität von 1,5 mc. Diesem Mengenbedarf war die relativ hohe spezifische Aktivität

der Stammlösung RaD-IIo (0,4 mc/g) angepaßt. Mit der Stammlösung wurden 3 Verdünnungsanalysen durchgeführt und jeweils aus den Isotopenverhältnissen $^{210}Pb/^{208}Pb$ und $^{210}Pb/^{207}Pb$ die ^{210}Pb-Konzentration berechnet (s.Abschn. 5.2). Als Mittelwert ergab sich

$$K_D = (0{,}02182 \pm 0{,}35\%)\ \mu Mol\ ^{210}Pb/g\ RaD\text{-}IIo$$

3. Beschreibung der Apparatur

3.1. Flüssigkeitsszintillatormeßplatz

Für die Absolutmessung der α-Aktivität der ^{208}Po-Lösung wurde ein Liquid-Szintillation Spectrometer der Firma Nuclear Enterprises vom Typ NE 8301 verwendet.

Das Spektrometer besteht aus der "Head-Unit" NE 5503, einem übersteuerungsfesten DDL-Linearverstärker NE 5502 und der Hochspannungsversorgungseinheit NE 5302. Zur Registrierung der Szintillationsimpulse dient ein Victoreen 400-Kanal-Impulshöhenanalysator.

Die "Head-Unit" enthält in einer 2"-Bleiabschirmung einen ausgesucht rauscharmen 1" EMI Photomultiplier mit Kathodenfolger. Eine Lichtschleuse ermöglicht es, die Meßzellen mit dem Szintillatorgemisch unter Lichtabschluß auf den Multiplier aufzusetzen. Dadurch braucht die Hochspannung beim Wechsel der Probe nicht abgeschaltet zu werden, was sich günstig auf das Rauschverhalten des Multipliers auswirkt. Als optische Kopplung zwischen Meßzelle und Multiplier dient Silikon-Öl, das aus einem Vorratsbehälter ständig auf das Kathodenfenster des Multipliers nachfließt. Die Meßzellen sind zylindrische, an der Mantelfläche verspiegelte Quarzgefäße mit einem plangeschliffenen Bodenfenster. Die Gefäße haben eine Kapazität von ca. 20 ml und können mit Kunststoffkappen verschlossen werden.

Als Szintillatoren wurden fertig gekaufte (Typ NE 220) oder selbst angesetzte Mischungen verwendet.

3.2. Halbleiterdetektor

Der Halbleitersperrschichtzähler (Ortec SBEE-100-060) dient zur α-spektrometrischen Bestimmung des Aktivitätsverhältnisses der Poloniumisotope $^{210}Po/^{208}Po$. Der Detektor ist an der oberen Wand einer vakuumdichten Meßkammer aus Messing angebracht. Durch eine Umlaufkühlung ist es möglich, die gesamte Detektorhalterung zu kühlen, doch zeigten Testmessungen, daß die Linienbreite im wesentlichen durch die Selbstabsorption im Präparat bestimmt wird und durch eine Kühlung des Detektors praktisch keine Verbesserung des Auflösungsvermögens zu erreichen ist. Die Messungen wurden daher alle bei Zimmertemperatur durchgeführt. Der Präparatteller steht dem Detektor gegenüber und ist von außen mit einer Mikrometerschraube in seiner Höhe verstellbar.
Die Meßkammer wird mit einer 2-stufigen Drehschieberpumpe auf einen Druck < 0,1 Torr evakuiert.
Der mittlere Energieverlust von 5 MeV α-Teilchen in trockener Luft bei einem Druck von 0,1 Torr beträgt etwa 120 eV/cm (20) und ist damit vernachlässigbar klein.
Die von dem Halbleiterdetektor abgegebenen Ladungsimpulse wurden mit einem ladungsempfindlichen Verstärker (Ortec 101-201) verstärkt und dann mit dem Victoreen 400-Kanal-Analysator registriert. Der in den Verstärker eingebaute Schwellenverstärker erlaubte es, den interessierenden Teil des Spektrums hinreichend auseinanderzuziehen.

4. Experimentelle Durchführung der Aktivitätsbestimmung

4.1. Absoluteichung der ^{208}Po-Lösung

4.11 α-Nachweis in flüssigem Szintillator

Flüssige Szintillatoren werden in der Praxis überwiegend zum Nachweis extrem weicher ß-Strahler (^{3}H, ^{14}C) eingesetzt. Da bei dieser Art von Zählung eine Selbstabsorption der Probe vermieden wird, eignet sie sich auch sehr gut zur Messung von α-Strahlern. Obwohl die Lichtausbeute von flüssigen Szintilla-

toren geringer als die von Szintillationskristallen ist (etwa nur 25%), ergeben sich ausgezeichnete Zählbedingungen für die α-Zählung, da die α-Impulse vom flüssigen Szintillator eine relativ enge, nahezu gaußförmige Impulshöhenverteilung ergeben, die durch ein breites Tal geringer Zählrate von den Rauschimpulsen getrennt ist.

Wie SELIGER (18) für ^{210}Po und IHLE und Mitarbeiter (19) am Beispiel des ^{239}Pu durch Vergleichsmessungen mit einem 4π-Gasproportionalzähler zeigen konnten, beträgt die Zählausbeute für die α-Zählung im flüssigen Szintillator(100 $\pm$ 0,3)%, wenn auch diejenigen α-Impulse berücksichtigt werden, die nicht die volle Impulshöhe erreicht haben. Um diese Impulse zu erfassen, muß das Plateau des Integralspektrums bis zur Impulshöhe Null extrapoliert werden.

Die Impulse, die der Gauß-Verteilung der α-Linie im unteren Bereich der Impulshöhen überlagert sind, rühren wahrscheinlich von α-Teilchen her, die in der Nähe der Wand der Meßzelle in einer Schicht von der Dicke der α-Reichweite im Szintillator emittiert werden, und z.T. nicht ihre volle Energie im Szintillator abgeben können (19). Der relative Anteil dieser α-Teilchen beträgt

$$\frac{N_{Oberfl}}{N_{total}} = \frac{\int_0^{r_\alpha} O \cdot \Omega(x)dx}{V} \qquad (4.1)$$

$\Omega(x)$ = Anteil der im Abstand x von der Wand emittierten α-Teilchen, die nicht ihre volle Energie im Szintillator abgeben.

O = Randfläche des flüssigen Szintillators

V = Volumen des flüssigen Szintillators

r_α = Reichweite der α-Teilchen im flüssigen Szintillator (für 5 MeV-α-Teilchen ist $r_\alpha \approx 5 \cdot 10^{-3}$cm (21)

Mit $\Omega(x) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{x}{r_\alpha}\right)$ wird aus (4.1) für zylindrische Meßzellen

$$\frac{N_{Oberfl}}{N_{total}} = \frac{h+R}{h \cdot R} \cdot \frac{r_\alpha}{2} \qquad (4.2)$$

R = innerer Radius der Meßzelle
h = Höhe des flüssigen Szintillators in der Meßzelle.

Im hier vorliegenden Fall ergibt sich aus Gleichung (4.2) mit R = 1,1 cm und h = 2,6 cm

$$\frac{N_{Oberfl}}{N_{total}} = 0{,}32\% \qquad (4.3)$$

Ein Beispiel eines Impulshöhenspektrums, wie es bei der internen Zählung von Polonium in flüssigem Szintillator erhalten wurde, zeigt Fig. 2. Die volle Halbwertsbreite der Linien (f w h m) beträgt etwa 40%. Aus den gezeichneten Integralspektren kann man ablesen, daß die relative Zunahme der integralen Zählrate im Bereich des Plateaus ungefähr 1% beträgt. Der Beginn des Plateaus liegt 2,5 σ-Breiten unterhalb des Linienmaximums. Von der reinen Gauß-Verteilung ist daher im Plateau eine Zunahme der Zählrate von 0,65% zu erwarten. Die Differenz zwischen diesem und dem experimentell ermittelten Wert wird recht gut durch den in Gleichung (4.3) berechneten "α-Reichweite-Effekt" erklärt.

Die Bestimmung der α-Aktivität geschah stets so, daß aus den bei verschiedenen externen Verstärkungen gemessenen differentiellen Impulshöhenspektren die Integralspektren berechnet wurden, und das Plateau der Integralspektren graphisch bis zur Impulshöhe Null extrapoliert wurde, die durch entsprechende Wahl der unteren Diskriminatorschwelle des Vielkanalanalysators auf die Kanalnummer (-5) gelegt worden war. Um auch die bei größeren externen Verstärkungen oberhalb des Analysatorbereiches liegenden Impulse zu erfassen, wurden die maximal 100 V großen Impulse am Eingang des Vielkanalanalysators so weit

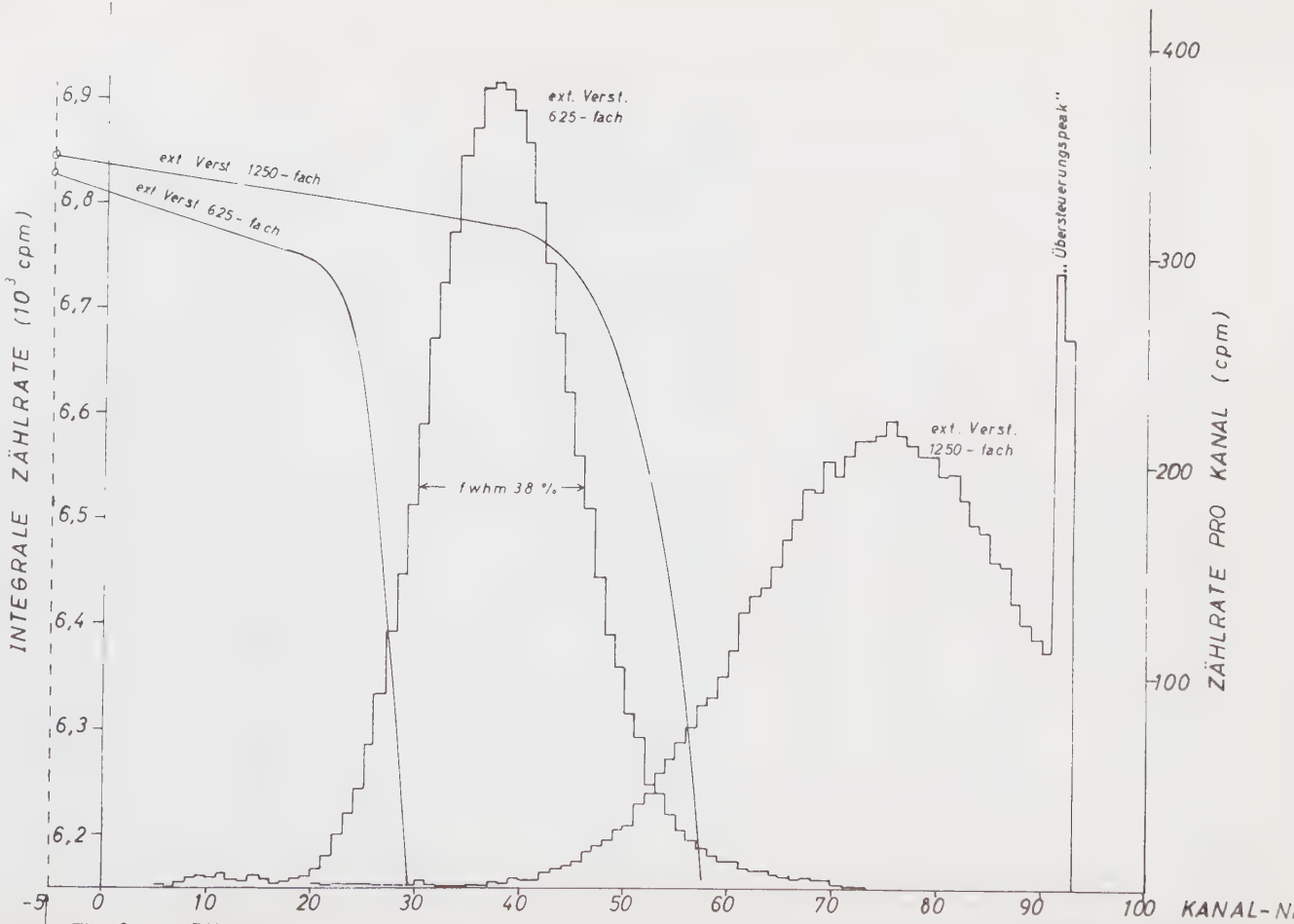


Fig. 2 Differential- und Integralspektrum von Polonium bei interner Zählung in flüssigem Szintillator

abgeschwächt, daß sie im Kanal 94 bis 95 zur Anzeige kamen. Das ergibt den "Übersteuerungspeak", der in Fig. 2 zu erkennen ist.

Für die letzten Aktivitätsmessungen konnte noch ein Tri-Carb-Spektrometer (Modell 3375) eingesetzt werden. Bei diesem Gerät werden die Szintillationsimpulse von zwei in Koinzidenz geschalteten Multipliern nachgewiesen und in maximal 3 Kanäle aufgeteilt. Zur Bestimmung der α-Aktivität wurde in einem Kanal die integrale Zählrate im Plateau des Integralspektrums registriert.

Durch geeignete Wahl der Fenstereinstellungen in den beiden anderen Kanälen konnte gleichzeitig die Plateausteigung ermittelt werden. Aus diesen beiden Meßwerten wurde dann die auf die Impulshöhe Null extrapolierte integrale Zählrate berechnet.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, stimmen die mit den beiden Geräten gewonnenen Meßergebnisse gut überein.

4.12 Verhalten von Poloniumlösungen in flüssigem Szintillator

Die Schwierigkeit bei der Messung von Polonium in flüssigem Szintillator besteht darin, daß das Polonium sehr leicht an den Gefäßwänden adsorbiert wird und dadurch die Zählausbeute im Szintillator verringert wird. Nach IHLE et.al. (19) läßt sich die Wandadsorption in einigen Fällen dadurch vermeiden, daß dem Szintillator hochpolymere Substanzen als Adsorptionskeime beigemischt werden, die dafür sorgen sollen, daß das radioaktive Nuklid gleichverteilt im Szintillator bleibt. Eine für die Stabilisierung von Polonium geeignete Substanz ist VYNS (= Polyvinylchloridacetat-copolymer), die dem Szintillator in einer Konzentration von 1-2 Gewichts-% beigemischt wird.

In einem solchen Szintillator konnten salzsaure Poloniumlösungen über mehrere Wochen stabil in Lösung gehalten werden. In Fig. 3 ist für eine Meßreihe die gemessene Impulsrate über

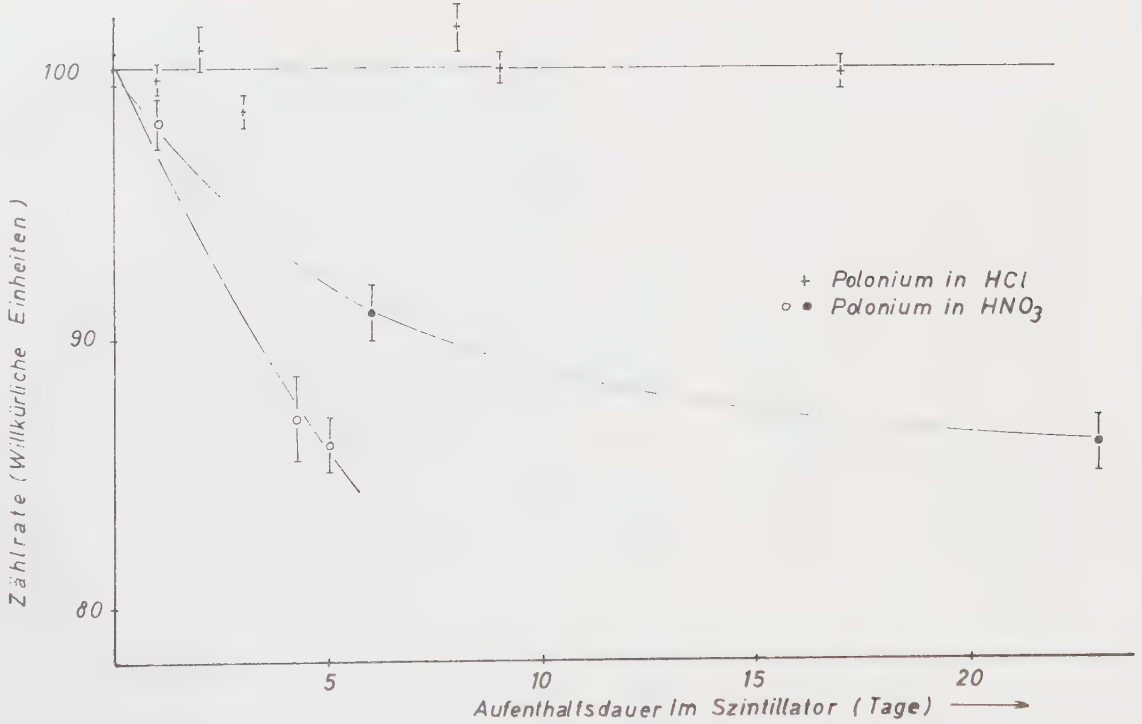


Fig. 3 Wandadsorption von Polonium bei interner Zählung in flüssigem Szintillator

der Aufenthaltsdauer des Szintillator-Lösungsgemisches in der Meßzelle aufgetragen.
Salpetersaure Poloniumlösungen verhalten sich jedoch auch in diesem Szintillator extrem instabil. Die Impulsrate kann, wie aus Fig. 2 zu erkennen ist, in wenigen Tagen um mehr als 10% abfallen.
Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von salzsauren und salpetersauren Poloniumlösungen liegt wahrscheinlich in der Bildung von stabilen Chlorokomplexen in salzsaurer Lösung (22), die wesentlich weniger stark adsorbiert werden als die freien Poloniumionen.

Als Poloniumeichlösungen wurden deshalb ausschließlich salzsaure Lösungen benutzt, die in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden. Zur Vermeidung von Wasserverlusten wurden die Polyäthylenflaschen in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert.

4.13 Ergebnisse der Aktivitätsmessung

Als Ausgangsmaterial für die ^{208}Po-Lösungen diente eine von der Firma Buchler & Co. bezogene trägerfreie Lösung von ^{208}Po in 12 N-HNO_3 mit einer Gesamtaktivität von etwa 5 µc. Nach Überführung in salzsaure Lösung und Verdünnung wurden daraus die beiden zur Messung verwendeten Lösungen ^{208}Po-1.1. und ^{208}Po-3.1. hergestellt. Die Lösungen enthielten neben ^{208}Po auch einen geringen Anteil an ^{210}Po, und zwar zurzeit der Messungen aktivitätsmäßig etwa 0,2%. Aus der mit flüssigem Szintillator gemessenen spezifischen Gesamtaktivität $A_{Ges} = A_{208}+A_{210}$ und dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von ^{210}Po und ^{208}Po $R_s = A_{210}/A_{208}$ (s.Abschn. 4.23) läßt sich nach

$$A_{208}(t) \equiv \frac{A_{208}(t) + A_{210}(t)}{(1+\frac{A_{210}(t)}{A_{208}(t)})} = \frac{A_{Ges}(t)}{1 + R_s(t)} \qquad (4.4)$$

die spezifische ^{208}Po-Aktivität $A_{208}(t)$ der Lösungen berechnen.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Aktivitätseichung der Lösungen ^{208}Po-1.1. und ^{208}Po-3.1 zusammengestellt. Jeder angeführte Meßwert ist das Mittel aus mindestens drei Messungen über 10 Minuten. Der Nulleffekt wurde vor jeder Messung negativ in den Vielkanalanalysator eingespeichert. Die angegebenen Fehler sind die statistischen Standardabweichungen.
Die auf den 1.1.67 umgerechneten Meßwerte der spezifischen Aktivität stimmen statistisch sehr gut überein. Aus Tabelle 3 ist anhand der nach 7 Monaten wiederholten Aktivitätsmessungen zu ersehen, daß die Stabilität der ^{208}Po-Lösung ausreichend gesichert ist.
Die ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführten, mit dem Tri-Carb-Spektrometer erhaltenen Aktivitätswerte weichen um weniger als 2σ von den vorstehenden Meßergebnissen ab.

Tabelle 2

Aktivitätsmessung der Lösung ^{208}Po-1.1.

Einwaage (g)	Datum der Messung	Zählrate (cpm)	Spez.Aktivität A_{208}(1.1.67) ($\frac{\text{dpm Po-208}}{\text{g Po-1.1.}}$)
0,14430	5.1.67	826,0 ± 5,0	5730 ± 35
	6.1.67	822,1 ± 3,0	5707 ± 21
0,13470	10.1.67	759,2 ± 2,8	5662 ± 21
	11.1.67	760,6 ± 2,8	5676 ± 21
	12.1.67	761,5 ± 2,0	5686 ± 15
1,10266	26.1.67	6180,6 ± 8,8	5686 ± 8
		Mittelwert:	5685,8 ± 6,0
		χ^2 (F=5) :	4,17
		P(χ^2 >4,17):	0,53

Tabelle 3

Aktivitätsmessung der Lösung ^{208}Po-3.1

Einwaage (g)	Datum der Messung	Zählrate (cpm)	Spez.Aktivität A_{208}(1.1.67) ($\frac{\text{dpm Po-208}}{\text{g Po-3.1}}$)
0,43316	11.5.67	6827 ± 12	17136 ± 30
	12.5.67	6809 ± 12	17102 ± 30
0,12550	16.5.67	1953 ± 10	16975 ± 87
	19.5.67	1962 ± 10	17087 ± 87
0,10253	18.5.67	1614 ± 7,3	17193 ± 78
	19.5.67	1623 ± 7,5	17301 ± 80
0,10732	19.5.67	1682 ± 5,3	17130 ± 54
0,10449	13.7.67	1582 ± 7,2	17153 ± 78
	17.7.67	1573 ± 7,2	17100 ± 78
		Mittelwert:	17126 ± 17
		χ^2(F=8) :	9,76
		P(χ^2 >9,76):	0,3
0,12855	1.12.67	1778 ± 7,7	17179 ± 75
0,12416	4.12.67	1707 ± 7,7	17108 ± 75
0,12883	5.12.67	1759 ± 7,7	17001 ± 75
		Mittelwert:	17096 ± 43
Tri-Carb-Spectrometer			
0,12856	1.12.67	1777 ± 2	17168 ± 16
0,11120	1.12.67	1536 ± 2	17156 ± 18
0,12685	1.12.67	1752 ± 2	17154 ± 16
0,12746	1.12.67	1764 ± 2	17189 ± 16
		Mittelwert:	17166 ± 8

4.2. Testmessungen mit dem Halbleiterdetektor

4.21 Herstellung der α-Präparate

Die Herstellung der α-Präparate erfolgte nach der Methode von ERBACHER und PHILLIP (23) durch spontane Abscheidung des Poloniums auf Silber. Da das Polonium elektrochemisch etwas edler, Pb und Bi dagegen unedler als Silber sind, scheidet sich aus einer Ra (D+E+F)-Lösung allein das Polonium auf dem Silber ab.

Die Abscheidungsbedingungen wurden entsprechend der von FELDMANN und FRISCH (24) angegebenen Arbeitsvorschrift gewählt. In der 0,5 N-salzsauren Probenlösung wurde bei einer Temperatur von etwa 90°C ein Silberblech mit einer freien Silberfläche von 5 x 5 mm^2 zwei bis drei Stunden mit ca. 60 U/min gerührt. Das Silberblech wurde dann auf einen Präparatträger geklebt und direkt als Präparat für die α-spektrometrische Po-Bestimmung verwendet.

Unter den genannten Bedingungen wurden ca. 50% des Poloniums auf dem Silberblech abgeschieden. Bei längerer Abscheidungsdauer wurde die freie Silberfläche in zunehmendem Maße angegriffen, was zu einer Verbreiterung der α-Linien führte und damit die Bedingungen für die Aktivitätsverhältnismessung verschlechterte.

4.22 Auswertung der α-Spektren

In Fig. 4 ist ein typisches mit dem Halbleitersperrschichtzähler aufgenommenes α-Spektrum der Poloniumisotope ^{208}Po und ^{210}Po dargestellt. Die α-Linien des ^{208}Po (E_α = 5,110 MeV) und des ^{210}Po (E_α = 5,300 MeV) liegen 190 keV auseinander und sind bei einer vollen Linienbreite (fwhm) von etwa 20 keV sehr gut voneinander getrennt.

Durch eine geringe Selbstabsorption in der Präparatoberfläche sind die α-Linien auf der niederenergetischen Flanke gegenüber der reinen Gaußform verbreitert. Das führt dazu, daß die α-Linie des ^{208}Po auf einem von der Präparatbeschaffenheit

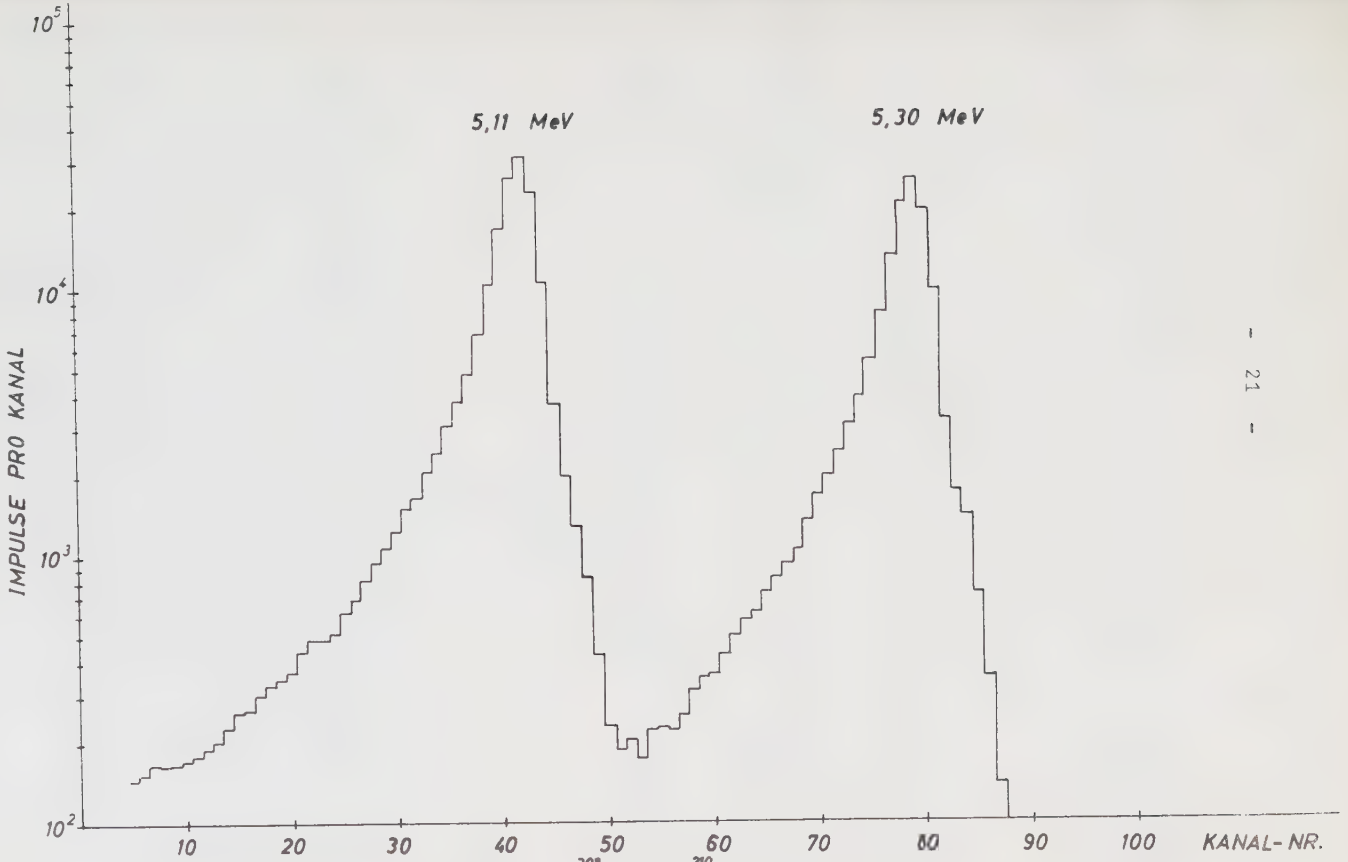


Fig. 4 α - Spektrum von ^{208}Po und ^{210}Po

abhängigen Untergrund sitzt, der von dem niederenergetischen Schwanz der ^{210}Po-Linie gebildet wird. Da dieser Untergrund der Intensität der ^{210}Po-Linie proportional ist, gilt für die im ^{208}Po-Kanal gemessene Zählrate Z'_{208}:

$$Z'_{208} = Z_{208} + \varepsilon \cdot Z_{210} \qquad (4.5)$$

wobei Z_{208} die in diesem Impulshöhenintervall vom ^{208}Po herrührende Zählrate und Z_{210} die Zählrate im ^{210}Po-Kanal bezeichnen.

Als Integrationsbereiche wurden für beide α-Linien gleich die Energieintervalle von E_α - 100 keV bis E_α + 30 keV gewählt, in denen mehr als 90% der Gesamtintensität der α-Linie erfaßt wird.

Aus Gleichung (4.5) folgt für das Verhältnis R der Zählraten von ^{210}Po und ^{208}Po in den entsprechenden Kanälen

$$R = \frac{Z_{210}}{Z_{208}} = \frac{R'}{1-\varepsilon \cdot R'} \qquad (4.6)$$

mit

$$R' = \frac{Z_{210}}{Z'_{208}}$$

Der Korrekturfaktor ε für den Untergrund der ^{208}Po-Linie muß aus dem ungestörten Teil der ^{210}Po-Linie extrapoliert werden, da er nicht direkt aus dem Spektrum der beiden α-Linien abgelesen werden kann. Es wurde daher in einem dritten Energiekanal von 5,14 MeV bis 5,20 MeV die Zählrate im ungestörten niederenergetischen Teil der ^{210}Po-Linie registriert. Der relative Anteil der ^{208}Po-Linie in diesem Kanal beträgt weniger als 0,02%, wenn für die hochenergetische Flanke der α-Linie eine reine Gauß-Form angenommen wird. Aus den Zählraten im "Korrekturkanal" und im ^{210}Po-Kanal läßt sich die

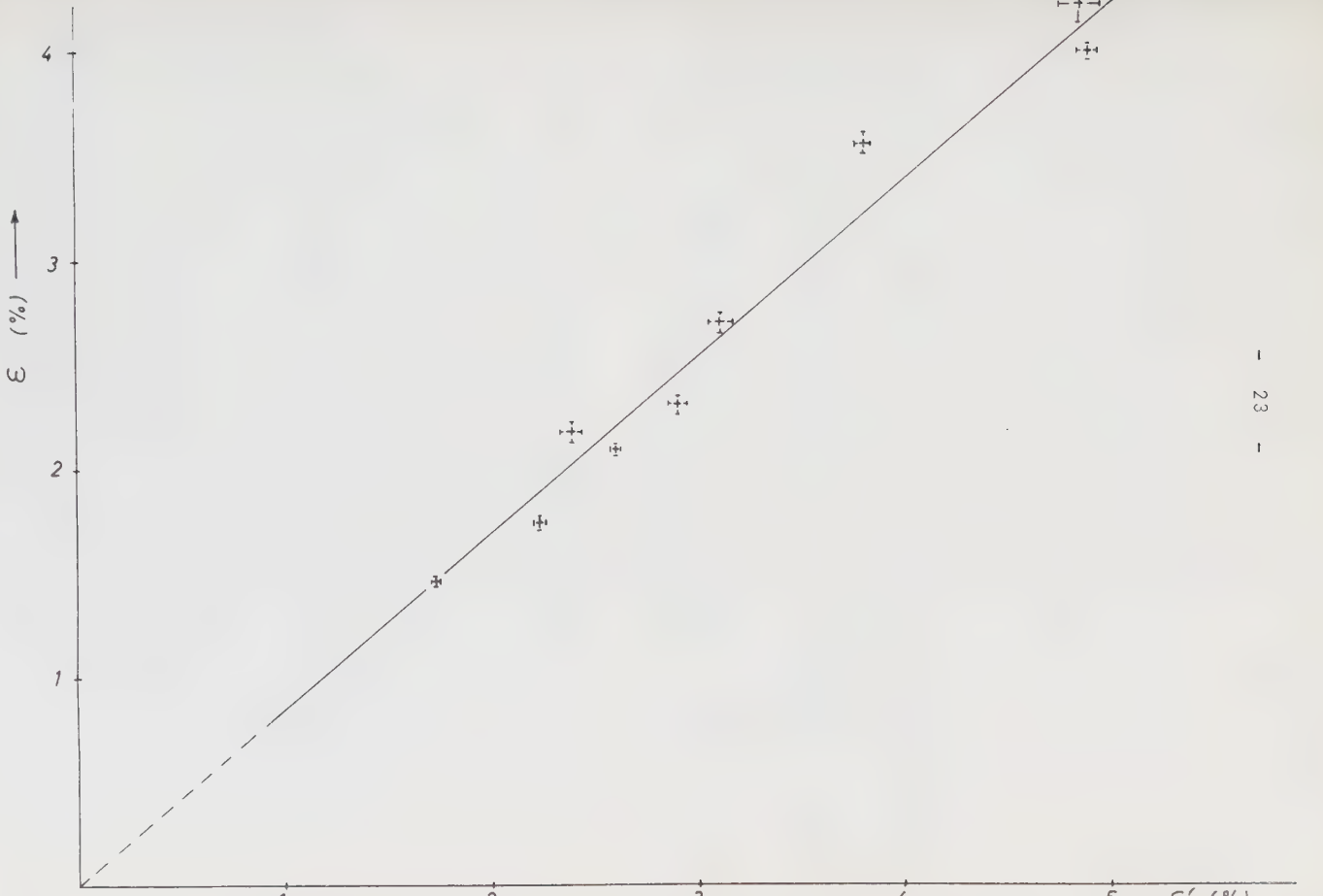


Fig. 5 Untergrund-Korrektur für die ^{208}Po-Linie (Erläuterung im Text)

Größe

$$\varepsilon' = \frac{\int_{5,14\ \mathrm{MeV}}^{5,20\ \mathrm{MeV}} dZ(E)}{Z_{210}} \qquad (4.7.)$$

berechnen.

Der Zusammenhang zwischen ε' und ε wurde mit einer Reihe von reinen ^{210}Po-Präparaten experimentell bestimmt und ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Auf dieser Darstellung kann zu jedem gemessenen Wert ε' der zugehörige Korrekturfaktor ε abgelesen werden und dann nach Gleichung (4.6) aus dem gemessenen Zählratenverhältnis R' die gesuchte Größe R berechnet werden.

Die zeitliche Änderung von R = R(t) wird entsprechend Gleichung (4.6) beschrieben durch die Beziehung

$$R(t) = \frac{Z_{210}(t_o)\cdot e^{-\lambda_{210}(t-t_o)}}{Z_{208}(t_o)\cdot e^{-\lambda_{208}(t-t_o)}} = R(t_o)e^{-\lambda_R(t-t_o)} \qquad (4.8.)$$

wobei

$$\lambda_R = \lambda_{210} - \lambda_{208} \qquad (4.9.)$$

Mit den bekannten Halbwertszeiten von ^{210}Po und ^{208}Po $T_{210} = 138{,}4$ d und $T_{208} = 2{,}93$ a folgt hieraus wegen $\lambda = \ln 2/T$

$$T_R = 159 \text{ d}$$

4.23 Aktivitätsverhältnis der Poloniumisotope in der ^{208}Po-Lösung

Die verwendete ^{208}Po-Lösung war nicht vollständig frei von ^{210}Po. Das Aktivitätsverhältnis R_s der beiden Poloniumisotope in der ^{208}Po-Lösung wurde anhand von α-Präparaten aus der reinen ^{208}Po-Lösung bestimmt. Wegen der bei diesen Präparaten

sehr geringen Zählrate im ^{210}Po-Kanal mußte der Nulleffekt des Halbleiterdetektors berücksichtigt werden. Aus der spektralen Verteilung der Nulleffektimpulse konnte der Nulleffekt auf eine Kontamination der Vakuumkammer durch verdampftes Polonium zurückgeführt werden. Er betrug zur Zeit der Messung der Präparate (August 1966) im ^{210}Po-Kanal Z_o = (0,168 ± 0,010) cpm.

In Tabelle 4 sind die auf den 1.1.67 bezogenen Meßwerte für das Aktivitätsverhältnis R_s zusammengestellt.

Tabelle 4

Aktivitätsverhältnis in der ^{208}Po-Lösung

Präparat	R_s (1.1.67)·10^3
S - 2	2,239 ± 0,092
S - 3	2,271 ± 0,126
S - 4	2,361 ± 0,067
S - 5	2,049 ± 0,088
Mittelwert:	2,248 ± 0,043

4.24 Reproduzierbarkeit der Aktivitätsverhältnismessung

Jedes α-Präparat wurde im allgemeinen zehnmal 100 Minuten gezählt. Die hierbei auftretenden Schwankungen der aus den α-Spektren berechneten Aktivitätsverhältnisse lagen stets in den statistisch erwarteten Grenzen. Die Lage der Linienmaxima änderte sich zwischen zwei aufeinander folgenden 100 Minuten-Messungen maximal um 0,1%, was bei dem Linienabstand von 3,6% für die Aktivitätsverhältnisbestimmung hinreichend stabil ist.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Aktivitätsverhältnismessung für unterschiedliche Poloniummischungen wurden zwei Poloniumlösungen hergestellt:

Lösung I enthielt nur ^{210}Po mit der spezifischen Aktivität A^{I}_{210}

Lösung II enthielt ^{210}Po und ^{208}Po mit den spezifischen Aktivitäten A^{II}_{210} und A^{II}_{208}

Für verschiedene Mischungen der Lösungen I und II wurde jeweils das Aktivitätsverhältnis $R_M = Z_{210}/Z_{208}$ der Poloniumisotope gemessen, das eine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Lösungen ist; denn wenn mit G_I und G_{II} die Mengen der Lösung I bzw. II in der Mischung bezeichnet werden, dann gilt zur Zeit t die Beziehung:

(4.10.)

$$R_M(t) = \frac{Z_{210}(t)}{Z_{208}(t)} = \frac{G_I \cdot A^{I}_{210}(t) + G_{II}\, A^{II}_{210}(t)}{G_{II} \cdot A^{II}_{208}(t)} = \frac{G_I}{G_{II}} \cdot \frac{A^{I}_{210}(t)}{A^{II}_{208}(t)} + \frac{A^{II}_{210}(t)}{A^{II}_{208}(t)}$$

In Tabelle 5 sind die gemessenen Wertepaare G_I/G_{II} und $R_M(t_o)$ (gemessenes Aktivitätsverhältnis bezogen auf einen beliebigen festen Zeitpunkt $t = t_o$) zusammengestellt.
Da die Fehler der Gewichtsverhältnisse G_I/G_{II} um mehr als eine Größenordnung kleiner als die statistischen Fehler von R_M sind, wurde nur in Richtung R_M nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Die berechneten Werte für die Steigung $a = A^{I}_{210}(t_o) / A^{II}_{208}(t_o)$ und den Ordinatenschnittpunkt $b = A^{II}_{210}(t_o) / A^{II}_{208}(t_o)$ der nach Gleichung (4.10.) geltenden linearen Beziehung $R_M(t_o) = a \cdot \frac{G_I}{G_{II}} + b$ sind ebenfalls in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5

Reproduzierbarkeit der Aktivitätsverhältnismessung

$\frac{G_I}{G_{II}}$	$R_M(t_o)$	$R_M - a(\frac{G_I}{G_{II}}) - b$
0	0,50263 ± 0,00243	+ 0,00069
0,25170	0,82038 ± 0,00410	+ 0,00298
0,52348	1,14876 ± 0,00515	- 0,00926
1,03088	1,79622 ± 0,00804	+ 0,00227
1,51089	2,38220 ± 0,01096	- 0,01335
2,06143	3,09732 ± 0,00950	+ 0,01177

$a = 1,25331 \pm 0,00372$

$b = 0,50194 \pm 0,00211$

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(R_{M,i} - a \cdot (\frac{G_I}{G_{II}}_i) - b)^2}{\sigma^2 R_{M,i}} = 6,94$$

Der berechnete Wert von χ^2 zeigt, daß die in Spalte 3 aufgeführten Abweichungen der Punkte von der Ausgleichsgeraden etwas größer als statistisch erwartet sind, doch bedeutet die Wahrscheinlichkeit $P(\chi^2 > 6,94) = 0,15$ für $F = n-2 = 4$ Freiheitsgerade noch keine signifikante Störung der angenommenen statistischen Verteilung der Meßwerte.

4.25 Messungen an Mischungen mit bekannter spezifischer Aktivität

Um zu prüfen, inwieweit das mit dem Halbleiterdetektor für eine Mischung der beiden Poloniumisotope ^{210}Po und ^{208}Po bestimmte Aktivitätsverhältnis mit dem tatsächlichen Mischungsverhältnis übereinstimmt, wurden von einer ^{210}Po-Lösung (RaF-3.1) und einer ^{208}Po-Lösung (^{208}Po-1.1.) mit den bekannten spezifischen Aktivitäten A_{210} bzw. A_{208} definierte Mischungen mit den gravimetrisch bestimmten Mengenverhältnissen G_{210}/G_{208} hergestellt und davon das Aktivitätsverhältnis mit dem Halbleiterdetektor gemessen. Für das zur Zeit t gemessene Intensitätsverhältnis der α-Linien R(t) (s.Abschn. 4.22) gilt die Beziehung

$$R(t) = \frac{G_{210}}{G_{208}} \cdot \frac{A_{210}(t)}{A_{208}(t)} + R_s(t) \qquad (4.11.)$$

wobei $R_s(t)$ (s.Abschn. 4.23) das Aktivitätsverhältnis der Poloniumisotope in der ^{208}Po-Lösung bedeutet. Die Reduktion der Meßwerte R(t) auf einen gemeinsamen Zeitpunkt t_o=1.1.67 erfolgt nach Gleichung (4.8.) (s.Abschn. 4.22).

In Tabelle 6 stehen die Meßwerte zur Bestimmung der spezifischen Aktivität A_{210} der Lösung RaF-3.1.

Tabelle 6

Aktivitätsmessung der Lösung RaF-3.1.

Einwaage (g)	Datum der Messung	Spez.Aktivität $A_{210}(1.1.67)$ $\left(\frac{dpm}{g\ RaF\text{-}3.1.}\right)$
5,8324	9.1.67	5540 ± 8
	10.1.67	5551 ± 8
	10.1.67	5552 ± 8
5,5982	27.2.67	5491 ± 26
0,11375	1.3.67	5538 ± 17
	2.3.67	5516 ± 26
0,11900	3.3.67	5553 ± 17
	Mittelwert:	5543,9 ± 4,2

Mit diesem Eichwert und der spezifischen Aktivität der ^{208}Po-Lösung ^{208}Po-1.1. (s. Tabelle 2) folgt das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der beiden Lösungen:

$$\frac{A_{210}(1.1.67)}{A_{208}(1.1.67)} = (0{,}9750 \pm 0{,}0013)$$

In Tabelle 7 sind die nach Gleichung (4.11.) aus den gemessenen Größen G_{210}/G_{208}, $R(t)$ und $R_s(t)$ berechneten Werte für das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der beiden Lösungen zum Zeitpunkt t_o = 1.1.67 aufgeführt. Der hier erhaltene Mittelwert

$$\frac{A_{210}(1.1.67)}{A_{208}(1.1.67)} = (0{,}9728 \pm 0{,}0018)$$

stimmt mit dem obigen Eichwert gut überein.

Tabelle 7

Verhältnis der spezifischen Aktivität $\frac{A_{210}}{A_{208}}$ der Lösungen RaF-3.1. und ^{208}Po-1.1.

$\frac{G_{210}}{G_{208}}$	$(R-R_s)$ 1.1.67	$\frac{A_{210}(1.1.67)}{A_{208}(1.1.67)}$
0,51400	0,5004 ± 0,0024	0,9735 ± 0,0047
0,51441	0,5023 ± 0,0021	0,9765 ± 0,0041
0,98685	0,9604 ± 0,0033	0,9732 ± 0,0033
1,50513	1,4600 ± 0,0047	0,9700 ± 0,0031
	Mittelwert:	0,9728 ± 0,0018

4.3. Aktivitätsbestimmung der ^{210}Pb-Lösung

4.31 Ansatz der Meßlösungen

Als Ausgangsmaterial für die Meßlösungen stand eine trägerfreie RaD-Lösung mit einer Gesamtaktivität von 10 mCi zur Verfügung, die nach Angabe der Firma Buchler & Co. im Februar 1960 aus Altradium ohne Bleizusatz abgeschieden wurde. Eine Verdünnung dieser Lösung mit superreiner 2,5 N-HNO_3 auf 26,3 g diente als Stammlösung (RaD-II0) für alle Meßlösungen. Eine Serie von Verdünnungen wurde mit 2,5 N-HNO_3 aus der Stammlösung hergestellt. In Fig. 6 sind die Lösungen und die gravimetrischen Verdünnungsfaktoren zusammengestellt. Da die Poloniumabscheidung besser aus salzsauren Lösungen erfolgt, wurde für zwei weitere Serien von RaD-Lösungen jeweils ein Teil der Lösungen RaD-II 1 und RaD-II 2 in salzsauren Zustand überführt und die so erhaltenen salzsauren RaD-Lösungen RaD-II 12 und RaD-II 22 mit 1 N-HCl weiterverdünnt.
In Fig. 7 sind diese Serien mit den gravimetrischen Verdünnungsfaktoren dargestellt.

Salpetersaure RaD-Lösungen

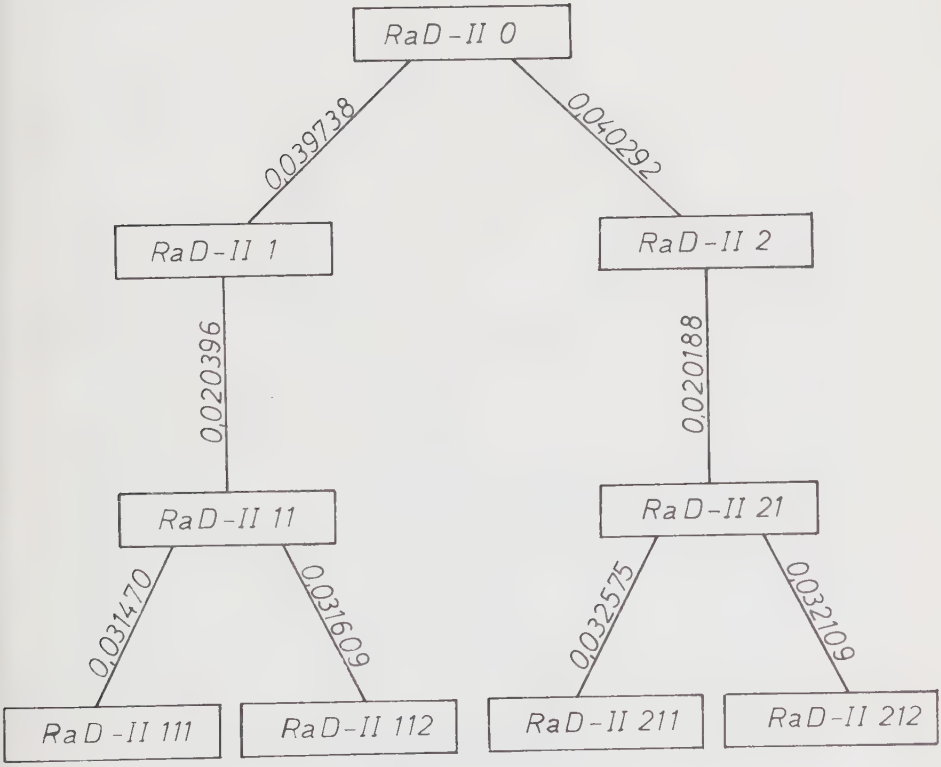
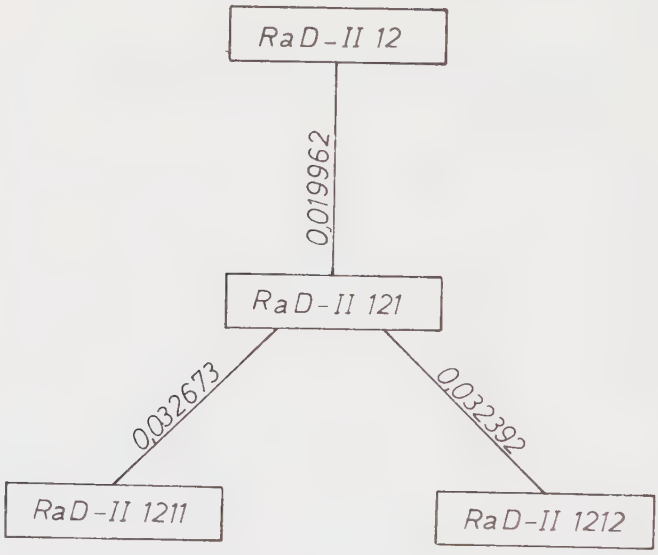
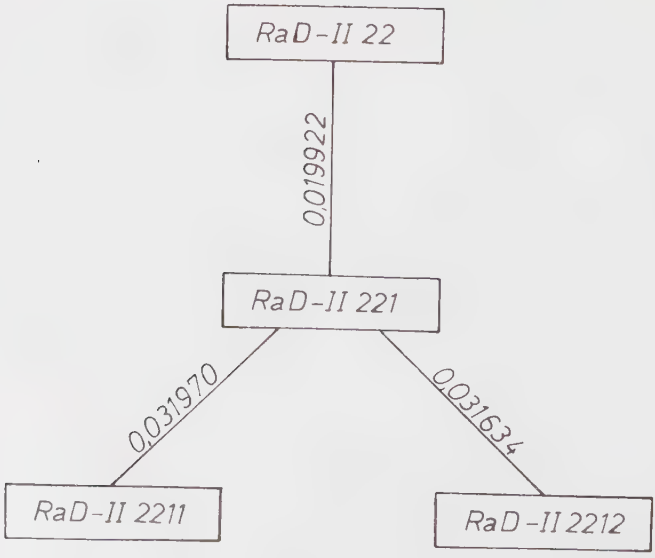


Fig.7

Salzsaure RaD-Lösungen





4.32 Vergleichsmessung der Aktivität der salpetersauren und salzsauren ^{210}Pb-Lösungen

Um den Grad der ^{210}Pb-Ausbeute bei der Umwandlung der salpetersauren in die salzsauren RaD-Lösungen festzustellen und so einen Anschluß der drei Serien von RaD-Lösungen aneinander zu gewinnen, wurden Lösungen aus allen drei Serien unter gleichen Bedingungen im β-γ-Flüssigkeitszählrohr und γ-spektrometrisch im NaJ(Tl)-Bohrlochkristall gemessen.

4.321 Messungen mit dem β-γ-Flüssigkeitszählrohr

Die benutzten Zählrohre waren selbstlöschende Auslösezählrohre vom Typ FHZ 44 der Firma Frieseke & Hoepfner, die mit einem zur Aufnahme von Flüssigkeiten geeigneten Behälter umgeben sind. Das Zählgas ist Argon mit organischem Löschdampfzusatz. Die Massenbelegung der Zählrohrwandung beträgt 20-30 mg/cm^2. Bei dem Vergleich von Meßlösungen verschiedener Dichte mit dem β-γ-Flüssigkeitszählrohr ist an den gemessenen Zählraten Z eine Dichtekorrektur anzubringen, die die unterschiedliche Absorption der Strahlung in den Meßlösungen berücksichtigt. Der Zählverlust in der Abhängigkeit von der Dichte ρ_L der Meßlösung wurde für die beiden verwendeten Zählrohre ZR 1384 und ZR 1418 mit je einem Satz salzsaurer und salpetersaurer RaD-Lösungen verschiedener Dichte und bekannter relativer spezifischer Aktivität bestimmt. Im Bereich von $\rho_L = 1{,}0\ g/cm^3$ bis $\rho_L = 1{,}2\ g/cm^3$ ist der Zählverlust eine lineare Funktion der Dichte. Aus den gemessenen Werten ergab sich für das Verhältnis

$$\frac{Z(\rho_L)}{Z(\rho=1)} = f(\rho_L)$$

$$\text{ZR 1384} : f(\rho_L) = 1-(0{,}727 \pm 0{,}027)\cdot(\rho_L-1)$$

$$\text{ZR 1418} : f(\rho_L) = 1-(0{,}686 \pm 0{,}041)\cdot(\rho_L-1)$$

Die angegebenen Fehler wurden aus den tatsächlichen Abweichungen der Meßpunkte von der berechneten Ausgleichsgeraden ermittelt. Der daraus berechnete Fehler der Dichtekorrektur für die gemessenen Zählraten betrug maximal 0,3%.

Die Totzeit τ der beiden verwendeten Zählrohre im Arbeitspunkt wurde experimentell mit RaD-Lösungen verschiedener spezifischer Aktivität bestimmt. Es ist für

$$\text{ZR 1384} : \tau = (2{,}939 \pm 0{,}030) \cdot 10^{-6} \text{min und für}$$

$$\text{ZR 1418} : \tau = (2{,}457 \pm 0{,}050) \cdot 10^{-6} \text{min.}$$

In Tabelle 8 sind die Meßergebnisse für die Zählrohre ZR 1384 und ZR 1418 zusammengestellt. Neben den gemessenen Zählraten, die der auf die Volumeneinheit bezogenen Aktivität der Lösungen proportional sind, stehen die auf die Dichte $\rho_L = 1\ g/cm^3$ umgerechneten und hinsichtlich der Totzeitverluste korrigierten Werte für die auf die Masseneinheit bezogenen Zählraten. Daraus lassen sich mit den gravimetrischen Verdünnungsfaktoren die Zählraten der jeweiligen Ausgangslösungen berechnen, die bis auf einen für jedes Zählrohr konstanten Faktor gleich der spezifischen Aktivität dieser Lösungen sind.

Mit diesen Werten lassen sich für jedes Zählrohr die in Tabelle 10 aufgeführten Verhältnisse der spezifischen Aktivitäten der korrespondierenden salpetersauren und salzsauren RaD-Lösungen berechnen.

Tabelle 8 Vergleich der RaD-Lösungen im β-γ-Flüssigkeitszählrohr

Meß-Lösung	ρ_L (g/cm^3) ($\pm 1^o/oo$)	ZR 1384			ZR 1418		
		gemessene Zählrate (cpm/ml)	$(cpm/g)_{\rho=1}$	($\frac{10^6 cpm}{g Lösung}$)	gemessene Zählrate (cpm/ml)	$(cpm/g)_{\rho=1}$	($\frac{10^6 cpm}{g Lösung}$)
				RaD-II 1			RaD-II 1
RaD-II 111	1,080	5700 ± 17	5698 ± 24	8,878 ± 38	6534 ± 18	6506 ± 29	10,136 ± 0,045
RaD-II 112	1,080	5734 ± 17	5733 ± 24	8,892 ± 38	6570 ± 18	6542 ± 29	10,147 ± 0,045
				8,885 ± 27			10,142 ± 0,032
				RaD-II 2			RaD-II 2
RaD-II 211	1,080	5921 ± 17	5923 ± 24	9,008 ± 38	6798 ± 19	6773 ± 29	10,299 ± 0,044
RaD-II 212	1,080	5841 ± 17	5842 ± 24	9,013 ± 38	6700 ± 18	6674 ± 28	10,296 ± 0,043
				9,010 ± 27			10,298 ± 0,031
				RaD-II 12			RaD-II 12
RaD-II 1211	1,019	2972 ± 12	2985 ± 12	4,577 ± 0,018	3421 ± 16	3430 ± 16	5,259 ± 0,025
RaD-II 1212	1,019	2975 ± 12	2988 ± 12	4,621 ± 0,018	3374 ± 16	3383 ± 16	5,232 ± 0,025
				4,599 ± 0,013			5,246 ± 0,018
				RaD-II 22			RaD-II 22
RaD-II 2211	1,019	3041 ± 12	3055 ± 12	4,797 ± 0,019	3469 ± 18	3479 ± 18	5,462 ± 0,028
RaD-II 2212	1,019	2989 ± 12	3006 ± 12	4,765 ± 0,019	3439 ± 18	3449 ± 18	5,473 ± 0,028
				4,781 ± 0,014			5,468 ± 0,020

4.322 Messungen mit dem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall

Für die γ-spektrometrischen Messungen mit dem NaJ(Tl)-Kristall wurde jeweils etwa 1 ml der zu messenden Lösung in ein Reagenzglas eingewogen und dieses in das Bohrloch des Kristalles eingesetzt. Die Menge der Lösung war so bemessen, daß die Zählrate der Gesamtaktivität der Probe proportional war, d.h. für alle Punkte der Probe bestand die gleiche Zählgeometrie. Die Szintillationsimpulse wurden mit einer üblichen Zählanordnung integral gezählt. Die Totzeit der Zählanordnung betrug $\tau = (0{,}912 \pm 0{,}022) \cdot 10^{-7}$ min. Die Aktivität der Meßlösung wurde so gewählt, daß die Totzeitverluste stets unter 3°/oo lagen.

Bei dem Nachweis der weichen 47 keV-γ-Strahlung des RaD kann die Absorption der Strahlung in der Lösung und in der Wand des Reagenzglases nicht vernachlässigt werden.

Bei der Verwendung handelsüblicher Reagenzgläser können die Zählergebnisse für ein und dieselbe Lösung durch die unterschiedlichen Wandstärken um mehrere Prozent differieren. Um den Einfluß der Absorption der Strahlung in der Wand des Reagenzglases zu eliminieren, wurden die zu vergleichenden Lösungen nacheinander in demselben Reagenzglas gemessen.

Die Absorption der γ-Strahlung in der Lösung hängt von der mittleren Ordnungszahl des Lösungsmittels ab. Da für die extrem weiche γ-Strahlung des RaD die Photoabsorption dominiert, ist der Absorptionskoeffizient $\mu/\rho \sim Z^4$ (25). Es ist daher zu erwarten, daß die γ-Absorption in salzsauren Lösungen größer ist als in salpetersauren Lösungen gleicher Dichte.

In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Zählausbeute von der Dichte der Lösung für salzsaure und für salpetersaure RaD-Lösungen dargestellt. Für die salpetersauren Lösungen besteht in dem praktisch auftretenden Dichtebereich im Rahmen der Meßgenauigkeit von 1-2°/oo keine Abhängigkeit der Zählausbeute von der Dichte.

Für den Aktivitätsvergleich der salzsauren und salpetersauren

RaD-Lösungen wurden die entsprechenden Lösungen nacheinander in zwei Reagenzgläsern gemessen. Die unterschiedliche Absorption der γ-Strahlung wurde dadurch eliminiert, daß alle Zählergebnisse entsprechend der in Fig. 8 dargestellten Abhängigkeit auf ein Lösungsmittel mit der Dichte 1 g/cm^3 umgerechnet wurden.

Zur Kontrolle dieses Verfahrens wurde aus den salpetersauren Ausgangslösungen RaD-II 1 und RaD-II 2 je eine auf 1:100 verdünnte Tochterlösung RaD-II 13 und RaD-II 23 mit 0,5 N-HCl hergestellt. Die spezifische Aktivität dieser Lösungen ist einerseits mit der der salpetersauren Lösungen durch den gravimetrischen Verdünnungsfaktor verbunden. Andererseits unterliegen die für diese Lösungen gemessenen Zählraten den Absorptionsverlusten für salzsaure Lösungen und müssen entsprechend korrigiert werden.

Aus den in Tabelle 9 aufgeführten Meßwerten ist zu ersehen, daß die jeweils auf 1 Gramm der Ausgangslösung umgerechneten und hinsichtlich der Absorptionsverluste korrigierten Zählraten für die salzsaure und die salpetersaure Verdünnung der Lösungen RaD-II 1 und RaD-II 2 gut übereinstimmen. Damit ist die Gültigkeit der Absorptionskorrektur gesichert, und die in Tabelle 9 zusammengestellten Ergebnisse für die salzsauren und die salpetersauren RaD-Lösungen sind vergleichbar miteinander.

In Tabelle 10 sind die Verhältnisse der spezifischen Aktivitäten der korrespondierenden salzsauren und salpetersauren RaD-Lösungen aus allen Vergleichsmessungen zusammengestellt. Als "Sollwerte" sind diejenigen Aktivitätsverhältnisse eingetragen, die sich bei verlustloser Überführung der salpetersauren in die salzsauren Lösungen aus den gravimetrischen Verdünnungsfaktoren ergeben würden.
Danach ist die ^{210}Pb-Ausbeute bei der chemischen Umwandlung von

RaD-II 1 in RaD-II 12 : (100,13 ± 0,11)% und von
RaD-II 2 in RaD-II 22 : (99,38 ± 0,13)%.

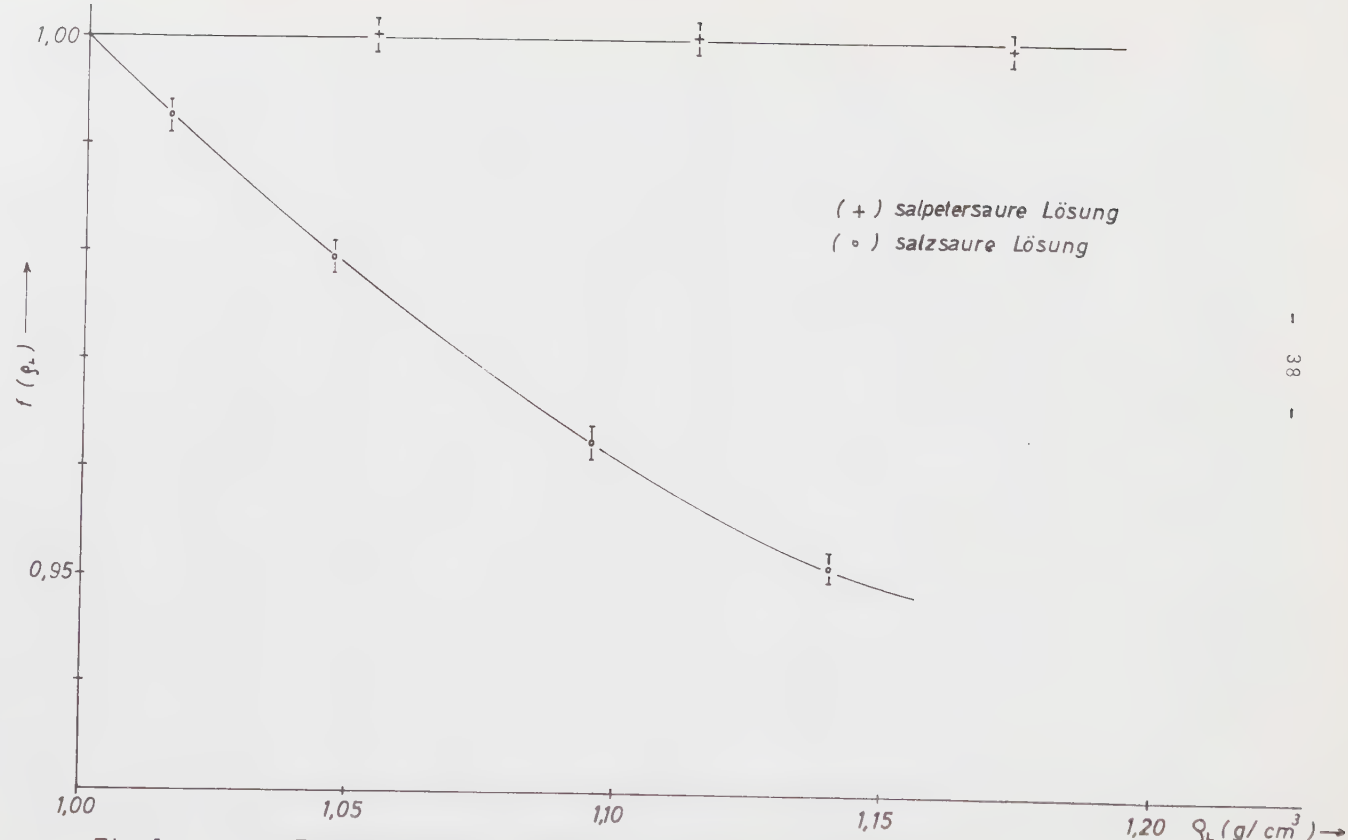


Fig. 8 γ - Zählausbeute als Funktion der Dichte der RaD - Lösung

Tabelle 9

Vergleich der RaD-Lösungen mit dem NaJ(Tl)-Kristall

Meß-Lösung	Lösgs.-mittel	ρ_L (g/cm^3)	Reagenzglas 1 +) ($\frac{10^5 \text{cpm}}{\text{g Ausg.Lösg.}}$)	Reagenzglas 2 +) ($\frac{10^5 \text{cpm}}{\text{g Ausg.Lösg.}}$)
			RaD-II 12	RaD-II 12
RaD-II 121	salzs.	1,0098	7,102 ± 0,011	7,082 ± 0,008
			RaD-II 1	RaD-II 1
RaD-II 11	salp.	1,080	13,709 ± 0,017	13,615 ± 0,018
RaD-II 13	salzs.	1,0074	13,703 ± 0,023	13,610 ± 0,026
			13,707 ± 0,014	13,613 ± 0,015
			RaD-II 22	RaD-II 22
RaD-II 221	salzs.	1,0079	7,391 ± 0,013	7,359 ± 0,013
			RaD-II 2	RaD-II 2
RaD-II 21	salp.	1,080	13,895 ± 0,018	13,849 ± 0,015
RaD-II 23	salzs.	1,0074	13,857 ± 0,025	13,816 ± 0,022
			13,822 ± 0,015	13,838 ± 0,013

+) Die entsprechende Ausgangslösung ist jeweils über den Meßwerten angeführt

Tabelle 10

Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der korrespondierenden RaD-Lösungen

	$\frac{\text{RaD-II 12}}{\text{RaD-II 1}}$	$\frac{\text{RaD-II 22}}{\text{RaD-II 2}}$
ZR 1384	0,5176 ± 0,0022	0,5306 ± 0,0022
ZR 1418	0,5173 ± 0,0023	0,5310 ± 0,0025
Reagenzglas 1	0,5181 ± 0,0009	0,5324 ± 0,0011
Reagenzglas 2	0,5202 ± 0,0008	0,5318 ± 0,0011
	0,51905±0,00056	0,53186±0,00070
"Sollwert"	0,51835	0,53519

4.33 Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung

Die Bestimmung der ^{210}Po-Aktivität mußte an den salzsauren RaD-Lösungen RaD-II 12 und RaD-II 22 vorgenommen werden, da nur aus salzsauren Lösungen hinreichend gute α-Präparate zu erhalten waren. Wegen der relativ leichten Flüchtigkeit des Poloniums konnte nicht ausgeschlossen werden, daß durch die chemische Umwandlung der salpetersauren in die salzsauren RaD-Lösungen zum Zeitpunkt t_u = 15.9.1966 in den salzsauren Lösungen das radioaktive Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{210}Po gestört worden ist. Durch wiederholte Messungen in genügendem zeitlichen Abstand wurde die Wiederherstellung des Gleichgewichtes in den Lösungen beobachtet.

Für die spezifische ^{210}Po(RaF)-Aktivität $A_F(t_A)$ der RaD-Lösungen zum Zeitpunkt der Abscheidung des Poloniums $t = t_A$ ergibt sich entsprechend zu Gleichung (4.11.) in Abschn. 4.25 die Beziehung:

$$A_F(t_A) = A_{208}(t_A) \cdot \frac{G_{208}}{G_D} \left(R(t_A) - R_s(t_A)\right) \qquad (4.12.)$$

wobei $A_{208}(t_A)$ die spezifische Aktivität der ^{208}Po-Lösung zur Zeit $t = t_A$ in (dpm ^{208}Po/g),

G_{208} die Menge der ^{208}Po-Lösung in Gramm,

G_D die Menge der RaD-Lösung in Gramm,

$R(t_A) = \frac{Z_{210}}{Z_{208}}$ das Verhältnis der Zählraten unter den α-Linien bezogen auf den Zeitpunkt $t = t_A$ und

$R_s(t_A)$ das Aktivitätsverhältnis der Poloniumisotope in der ^{208}Po-Lösung

bezeichnen. In Tabelle 11 sind die Meßwerte für die zu verschiedenen Zeitpunkten t_A aus den Lösungen RaD-II 12 und RaD-II22 hergestellten Präparate zusammengefaßt, aus denen mit der auf den jeweiligen Zeitpunkt $t = t_A$ umgerechneten spezifischen Aktivität der ^{208}Po-Lösung nach Gleichung (4.12.) die in Spalte 5 aufgeführte ^{210}Po-Aktivität $A_F(t_A)$ berechnet werden kann.

Tabelle 11

Spezifische ^{210}Po-Aktivität der salzsauren RaD-Lösungen

(Anmerkung: Messung Nr. 1-9 mit ^{208}Po-1.1.,
Messung Nr.10-24 mit ^{208}Po-3.1.)

Nr. der Messung	t_A	$\frac{C_{208}}{C_D}$	$R(t_A) - R_s(t_A)$	$A_F(t_A)$ $(\frac{10^7 dpm}{g RaD\text{-}II\ 12/22})$
		RaD-II 12		
1	25.11.66	1284,5	2,1705 ± 0,0214	1,6224 ± 0,0160
2	28.11.66	1032,6	2,7162 ± 0,0333	1,6292 ± 0,0200
3	29.11.66	1708,9	1,6597 ± 0,0133	1,6464 ± 0,0132
4	6.12.66	5252,1	0,5354 ± 0,0029	1,6251 ± 0,0087
5	17. 1.67	4812,6	0,5996 ± 0,0058	1,6227 ± 0,0157
6	17. 1.67	2443,8	1,1971 ± 0,0082	1,6451 ± 0,0112
7	18. 1.67	1667,4	1,7272 ± 0,0108	1,6185 ± 0,0101
8	19. 1.67	1222,1	2,3653 ± 0,0095	1,6234 ± 0,0065
9	19. 1.67	10009,2	0,2949 ± 0,0050	1,6575 ± 0,0282
10	12. 6.67	1687,4	0,6314 ± 0,0021	1,6420 ± 0,0054
11	13. 6.67	1273,8	0,8343 ± 0,0023	1,6365 ± 0,0045
12	14. 6.67	845,6	1,2560 ± 0,0030	1,6346 ± 0,0039
13	15. 6.67	651,9	1,6387 ± 0,0043	1,6431 ± 0,0043
14	18.12.67	2547,9	0,4716 ± 0,0017	1,6381 ± 0,0058
15	20.12.67	1594,0	0,7463 ± 0,0023	1,6198 ± 0,0050
16	21.12.67	1455,3	0,8220 ± 0,0026	1,6278 ± 0,0052
		RaD-II 22		
17	4. 8.67	1631,7	0,7264 ± 0,0017	1,7296 ± 0,0041
18	7. 8.67	1301,4	0,9097 ± 0,0034	1,7244 ± 0,0064
19	8. 8.67	868,8	1,3558 ± 0,0046	1,7144 ± 0,0058
20	11. 8.67	2553,8	0,4654 ± 0,0013	1,7266 ± 0,0049
21	14. 8.67	1639,5	0,7240 ± 0,0021	1,7210 ± 0,0049
22	16. 8.67	1294,3	0,9158 ± 0,0023	1,7163 ± 0,0043
23	19.12.67	2428,3	0,5157 ± 0,0018	1,7062 ± 0,0058
24	21.12.67	1568,3	0,7938 ± 0,0023	1,6940 ± 0,0049

4.34 Auswertung der Meßergebnisse

Bei der Auswertung der Meßergebnisse muß die Zeitabhängigkeit der ^{210}Po-Aktivität berücksichtigt werden. In RaD-Lösungen wird das ^{210}Po durch den Zerfall des ^{210}Pb über ^{210}Bi nacherzeugt. Da das ^{210}Bi infolge seiner kurzen Halbwertszeit (T = 5,013 d) schon nach etwa einem Monat mit dem ^{210}Pb im radioaktiven Gleichgewicht steht, kann man es bei der Berechnung der Nacherzeugung des ^{210}Po außer acht lassen.

Man erhält für die Änderung der Zahl $N_F(t)$ der ^{210}Po(RaF)-Atome die Differentialgleichung

$$\frac{dN_F(t)}{dt} = \lambda_D \cdot N_D(o)\, e^{-\lambda_D t} - \lambda_F \cdot N_F(t) \qquad (4.13.)$$

wobei mit $N_D(t)$ die Zahl der ^{210}Pb(RaD)-Atome und mit λ_F und λ_D die Zerfallskonstanten der beiden Nuklide bezeichnet sind.

Die Lösung der Differentialgleichung (4.13) lautet

(4.14.)

$$N_F(t) = \left(N_F(o) - \frac{\lambda_D}{\lambda_F - \lambda_D} N_D(o)\right) e^{-\lambda_F t} + \frac{\lambda_D}{\lambda_F - \lambda_D} \cdot N_D(o) e^{-\lambda_D t}$$

Hieraus läßt sich mit der Beziehung $A(t) = \lambda \cdot N(t)$ die entsprechende Gleichung für die ^{210}Po-Aktivität ableiten:

(4.15)

$$A_F(t) = \left(A_F(o) - \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(o)\right) e^{-\lambda_F t} + \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} \cdot A_D(o) e^{-\lambda_D t}$$

Nach genügend langer Zeit ($\lambda_F \cdot t >> 1$) geht die Gleichung (4.15.) in die Gleichung für das "laufende Gleichgewicht" über:

$$A_F(t) = \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t) \qquad (4.16.)$$

Mit $\lambda_F = 5{,}0083 \cdot 10^{-3}\ d^{-1}$ und $\lambda_D = 0{,}0863 \cdot 10^{-3}\ d^{-1}$ wird

$$\frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} = 1{,}0175$$

Im Gleichgewicht ist also die ^{210}Po-Aktivität um den Faktor 1,0175 größer als die ^{210}Pb-Aktivität.

Wird zum Zeitpunkt $t = t_u$ (Zeitpunkt der chemischen Umwandlung der RaD-Lösungen, 15.9.1966) das radioaktive Gleichgewicht zwischen ^{210}Po und ^{210}Pb gestört, so stellt sich das Gleichgewicht nach der Gleichung (4.15.) wieder ein. Multipliziert man diese Gleichung mit

$$e^{+\lambda_D \cdot (t_A - t_u)}$$

so folgt:

(4.17.)

$$A_F(t_A) e^{+\lambda_D \cdot (t_A - t_u)} = \left(A_F(t_u) - \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u)\right) \cdot e^{-(\lambda_F - \lambda_D)(t_A - t_u)} + \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u)$$

Trägt man die Größe $A_F(t_A) \cdot e^{+\lambda_D (t_A - t_u)}$ über $e^{-(\lambda_F - \lambda_D)(t_A - t_u)}$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate die Gleichgewichtsaktivität des ^{210}Po zum Zeitpunkt $t = t_u$ ergibt. Aus dem Anstieg der Geraden kann die Größe der Gleichgewichtsstörung abgelesen werden. In Fig. 9 sind die Meßergebnisse aus Tabelle 11 in dieser Form dargestellt, wobei die gemessenen ^{210}Po-Aktivitäten $A_F(t_A)$ der Lösungen RaD-II 12 und RaD-II 22 mit den Verdünnungsfaktoren der Lösungen jeweils auf den äquivalenten Wert der Stammlösung RaD-II0 umgerechnet sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Fig. 9 nur die gewogenen Mittelwerte aus den Messungen 5 und 6, 8 und 9, 10 bis 13 und 14 bis 16 eingezeichnet.

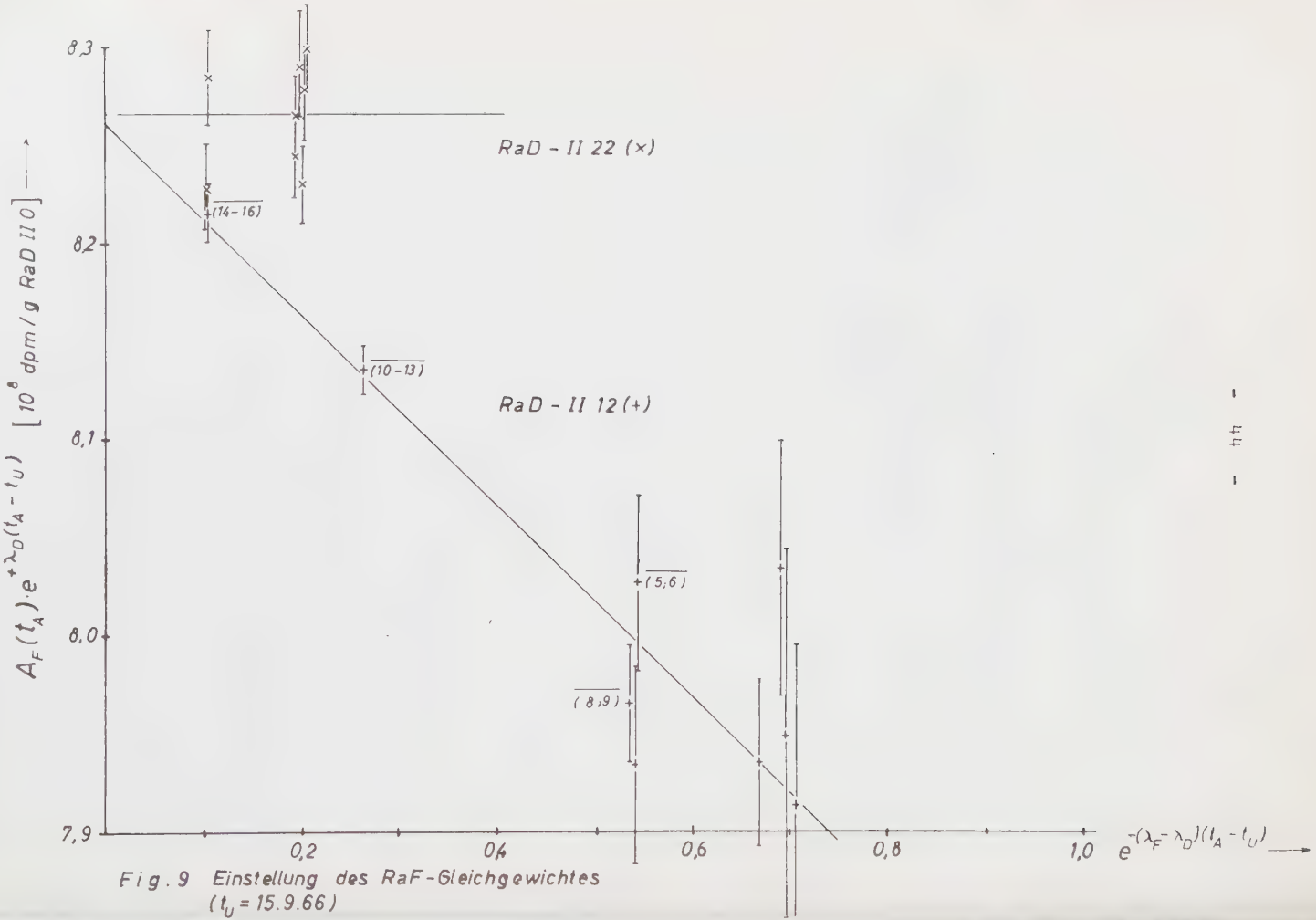


Fig. 9 Einstellung des RaF-Gleichgewichtes
(t_U = 15.9.66)

Für die Lösung RaD-II 12 ergibt sich ein deutliches Anwachsen der auf den Zeitpunkt der chemischen Umwandlung t_u bezogenen ^{210}Po-Aktivität mit der Zeit. Die aus den Meßwerten berechnete Ausgleichsgerade ergibt für den Schnittpunkt mit der Ordinatenachse und für die Steigung die Werte:

$$\frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u) = (8{,}2607 \pm 0{,}0157)\cdot 10^8 \frac{\text{dpm}}{\text{gRaD-II o}}$$

$$(A_F(t_u) - \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u)) = (-0{,}490 \pm 0{,}048)\cdot 10^8 \frac{\text{dpm}}{\text{gRaD-II o}}$$

Aus dem Wert

$$\chi^2(F=n-2=12) = \sum_i \frac{(y_i - c\cdot x_i - b)^2}{\sigma^2_{y_i}} = 14{,}53,\ P(\chi^2 > 14{,}53) = 0{,}27$$

ist zu ersehen, daß die Meßwerte ihren statistischen Fehlern entsprechend um die Ausgleichsgerade streuen.

Für die Lösung RaD-II 22 würde sich als Steigung der Ausgleichsgeraden ergeben

$$(A_F(t_u) - \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u)) = (+0{,}24 \pm 0{,}21)\cdot 10^8 \frac{\text{dpm}}{\text{g RaD-II o}}$$

Die positive Steigung würde bedeuten, daß zum Zeitpunkt t_u ein ^{210}Pb-Verlust von etwa 3% in der Lösung aufgetreten ist. Da dies, wie die Vergleichsmessungen im Abschnitt 4.32 zeigen, nicht der Fall ist, und andererseits der Fehler der berechneten Steigung nahezu 100% beträgt, wurde angenommen, daß in der Lösung RaD-II 22 kein Poloniumverlust eingetreten ist. Die auf den Zeitpunkt t_u bezogenen Meßwerte dürfen dann gemittelt

werden. Es ergab sich für die Lösung RaD-II 22

$$\frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(t_u) = (8{,}2659 \pm 0{,}0084)\cdot 10^8 \frac{dpm}{g\ RaD\text{-}II\ o}$$

Der χ^2-Test ergibt in diesem Falle

$$\chi^2(F=n-1=7) = \sum_i \frac{(y_i-\bar{y})^2}{\sigma^2_{y_i}} = 10{,}19, \quad P(\chi^2 > 10{,}19) = 0{,}18$$

Aus beiden Meßreihen folgt als Mittelwert der ^{210}Pb-Aktivität der Lösung RaD-II o am 15.9.1966

(4.18.)

$$A_D(15.9.66) = (8.1226 \pm 0{,}0073)\cdot 10^8 \frac{dpm}{g\ RaD\text{-}II\ o}$$

Fehlerbetrachtung

Die Bestimmungsgleichung für die ^{210}Pb-Aktivität lautet nach Gleichung (4.16.) und (4.17.)

(4.19.)

$$A_D(t_u) = \left(\frac{\lambda_F-\lambda_D}{\lambda_F}\right) \frac{1}{V} A_{208}(t_A)\cdot \frac{G_{208}}{G_D} \cdot e^{+\lambda_D(t_A-t_u)} (R(t_A)-R_s(t_A))$$

Die in Gleichung (4.18.) angegebene Fehlerbreite resultiert aus den statistischen Varianzen der Größe $(R(t_A)-R_s(t_A))$, die für die statistische Analyse der Einzelmessungen maßgebend sind. Die Fehler der anderen Bestimmungsgrößen tragen jedoch auch zur Unsicherheit der Aktivitätsangabe bei.

Aus dem der Literatur entnommenen Fehler von $\pm$ 0,04‰ für λ_F (26) und einer angenommenen Unsicherheit von $\pm$ 1% für

λ_D folgt für $\frac{\lambda_F - \lambda_D}{\lambda_F}$ ein Fehler von $\pm$ 0,2°/oo.

Der Fehler des Verdünnungsfaktors V zwischen der Meßlösung und der Stammlösung wird im wesentlichen durch das gemessene Aktivitätsverhältnis der salzsauren und salpetersauren RaD-Lösungen bestimmt und beträgt etwa 1,5°/oo (s.Abschn.4.32). Die spezifische Aktivität der ^{208}Po-Lösung $A_{208}(t_A)$ ist mit einem Fehler von weniger als $\pm$ 3°/oo behaftet. Die Unsicherheit der Lösungseinwaagen G_{208} und G_D kann mit jeweils etwa $\pm$ 0,1°/oo nach oben abgeschätzt werden.

Aus der angenommenen Unsicherheit von λ_D folgt ein maximaler Fehler des Zeitfaktors $\exp(\lambda_D(t_A - t_u))$ von $\pm$ 0,4°/oo.

Bei Berücksichtigung aller Unsicherheiten ergibt sich als Gesamtfehler der RaD-Aktivität eine Standardabweichung von

$$\frac{\Delta A_D(t_u)}{A_D(t_u)} = \pm\ 3{,}5\,^{\circ}/oo.$$

Das Ergebnis der Aktivitätsbestimmung lautet demnach

$$A_D(15.9.1966) = (8{,}123 \pm 0{,}028)\cdot 10^8\ \frac{dpm}{g\ RaD\text{-}II\ o}$$

5. Massenspektrometrische Bestimmung der ^{210}Pb-Konzentration

Die Bestimmung der ^{210}Pb-Konzentration in der RaD-Lösung erfolgte massenspektrometrisch durch Isotopenverdünnungsanalyse. Als Tracer diente eine Lösung von gewöhnlichem Blei, die durch Auflösung einer definierten Menge reinen metallischen Bleis hergestellt worden war.
Das verwendete Massenspektrometer (ATLAS Ch 3) besaß eine Zweifadenfeststoffionenquelle mit thermischer Ionisierung. Das Verdampferband war für die Bleimessungen durch ein Graphitröhrchen ersetzt worden, in dem die Probe eingedampft wurde.

Als Detektor diente ein 14-stufiger SEV, mit dem die Messung von Ionenströmen bis zu 10^{-17} A möglich ist. Zur empirischen Ermittlung der Massendiskriminierung des SEV wurden die Standard-Bleilösungen außerdem mit einem normalen Ionenauffänger gemessen.

Zur Konzentrierung der Probe wurde vor dem Auftragen das Blei als Sulfid gefällt und mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wieder aufgenommen.

Unabhängig voneinander wurden drei Standardlösungen aus gewöhnlichem Blei hergestellt (Std. III, Std. IV und Std. V) und jede dieser Lösungen mit einer in ^{204}Pb angereicherten Bleilösung verglichen. Diese Messungen dienten zur Kontrolle der aus der Metalleinwaage berechneten Konzentration der Standardlösungen und zur Abschätzung einer möglichen Massendiskriminierung des Massenspektrometers.

5.1. Messungen an natürlichen Bleilösungen

In Tabelle 12 sind die mit dem Ionenauffänger und dem SEV gemessenen relativen Isotopenanteile der Bleistandardlösungen und der in ^{204}Pb angereicherten Bleilösung zusammengestellt. Die Einzelwerte sind jeweils Mittelwerte einer Meßreihe von 20 oder 30 Meßwerten und tragen als Unsicherheit den mittleren Fehler der Einzelmessung.

Wie ein Vergleich der mit dem Ionenauffänger und dem SEV erhaltenen relativen Isotopenanteile zeigt, werden mit dem SEV die leichteren Ionen bevorzugt angezeigt. Dieser Befund war zu erwarten (27). Die Ionen der Isotope eines Elementes lösen näherungsweise die gleiche Anzahl von Sekundärelektronen aus, wenn sie mit gleicher Geschwindigkeit auf die Metalloberfläche aufprallen. Da bei konstanter Beschleunigungsspannung alle Ionen die gleiche Energie besitzen, haben die leichten Ionen eine etwas höhere Geschwindigkeit als die schweren.

Durch einen Vergleich der mit dem SEV und dem Ionenauffänger erhaltenen Resultate läßt sich der Korrekturfaktor empirisch ermitteln. Die Korrektur wird mit ausreichender Genauigkeit durch die Beziehung

$$\left(\frac{a_{M_1}}{a_{M_2}}\right)_{Auff.} = \left(\frac{a_{M_1}}{a_{M_2}}\right)_{SEV} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \qquad (5.1.)$$

beschrieben. Die nach dieser Beziehung korrigierten SEV-Werte sind in Tabelle 12 unter der Bezeichnung "Korr" eingetragen.

Tabelle 12

Relative Isotopenanteile der Blei-Standardlösungen und ^{204}Pb-Lösungen

Lösung	a_{204}	a_{206}	a_{207}	a_{208}
	Ionenauffänger			
Std. III	1,35 ± 0,018 1,39 ± 0,026	24,96 ± 0,04 25,03 ± 0,12	21,34 ± 0,04 21,40 ± 0,11	52,34 ± 0,13 52,18 ± 0,22
Std. IV	1,40 ± 0,023	24,99 ± 0,14	21,30 ± 0,09	52,31 ± 0,15
Std. V	1,39 ± 0,016	24,92 ± 0,15	21,30 ± 0,08	52,39 ± 0,13
Mittelwert	1,38 ± 0,01	24,98 ± 0,07	21,33 ± 0,03	52,33 ± 0,07
^{204}Pb	73,56 ± 0,10 73,68 ± 0,13	11,90 ± 0,04 12,01 ± 0,06	5,81 ± 0,03 5,67 ± 0,05	8,72 ± 0,06 8,64 ± 0,08
Mittelwert	73,60 ± 0,08	11,93 ± 0,03	5,77 ± 0,03	8,69 ± 0,05
	SEV			
Std. III	1,39 ± 0,013	25,13 ± 0,18	21,27 ± 0,54	52,20 ± 0,37
Std. IV	1,42 ± 0,017	25,04 ± 0,06	21,41 ± 0,06	52,14 ± 0,04
Std. V	1,45 ± 0,021	25,07 ± 0,02	21,43 ± 0,04	52,05 ± 0,06
Mittelwert	1,41 ± 0,01	25,07 ± 0,02	21,42 ± 0,03	52,11 ± 0,03
"Korr"[+)]	1,40 ± 0,01	24,99 ± 0,02	21,40 ± 0,03	52,20 ± 0,03
^{204}Pb	73,71 ± 0,09	11,90 ± 0,05	5,77 ± 0,05	8,62 ± 0,04
"Korr"[+)]	73,58 ± 0,09	11,94 ± 0,05	5,80 ± 0,05	8,69 ± 0,04

[+)] Bezüglich der Massendiskriminierung des SEV korrigierte Werte.

Tabelle 13

Isotopenverdünnungsanalysen der ^{204}Pb-Lösung mit den Standardlösungen als Tracer

A_X = 204,76
A_T = 207,23
a_T^{204} = (1,38 ± 0,01)%
a_X^{204} = (73,60 ± 0,08)%
γ_T = 37,92 ± 0,28 (Auff) γ_T = 37,55 ± 0,28 (SEV)
γ_X = 0,1181 ± 0,0007(Auff) γ_T = 0,1169 ± 0,0007(SEV)

Tracer	K_T ($\frac{\mu g}{g Lösg.}$)	G_T (g)	G_X (g)	γ_M	K_X ($\frac{\mu g}{g Lösg.}$)
	Ionenauffänger				
Std.III	1242,4	0,20863	0,26116	1,0310 ± 0,4%	743,5 ± 1,0%
Std.IV	1129,7	0,20963	0,26227	0,9593 ± 0,4%	740,8 ± 1,0%
	1129,7	0,20767	0,24979	0,9759 ± 0,6%	755,3 ± 1,1%
Std.V	952,5	0,20766	0,26041	0,8255 ± 0,4%	743,7 ± 1,0%
	952,5	0,20788	0,25795	0,8227 ± 1,0%	754,6 ± 1,4%
				Mittelwert:	746,5 ± 3,5
	SEV				
Std.III	1344,8	0,10619	0,10395	1,3385 ± 0,3%	754,4 ± 1,0%
	98,08	0,31399	0,028741	1,0853 ± 0,5%	747,5 ± 1,1%
Std.IV	1268,9	0,10700	0,10445	1,2720 ± 0,5%	757,8 ± 1,1%
	120,57	0,32066	0,030358	1,2520 ± 0,4%	754,5 ± 1,1%
	120,57	0,31813	0,030326	1,2544 ± 0,9%	747,7 ± 1,3%
Std.V	1037,5	0,10708	0,10370	1,0834 ± 0,5%	748,9 ± 1,1%
	89,65	0,31649	0,030253	0,9717 ± 0,4%	743,5 ± 1,1%
				Mittelwert:	750,6 ± 3,4

Aus der Einwaage von Bleinitrat berechnet: K_X = 746,0 µg/Lösg.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der mit den Standardlösungen als Tracer durchgeführten Isotopenverdünnungsanalysen der in ^{204}Pb angereicherten Bleilösung zusammengestellt.

Die Berechnung der Konzentration der ^{204}Pb-Lösung erfolgte nach der Gleichung

$$K_X = K_T \cdot \frac{A_X}{A_T} \cdot \frac{G_T}{G_X} \cdot \frac{a_T^{204}}{a_X^{204}} \cdot \frac{\gamma_M - \gamma_T}{\gamma_X - \gamma_M} \qquad (5.2.)$$

Hierbei bedeuten:

K = Konzentration in µg/Lösung
a = relativer Isotopenanteil
A = Atomgewicht
G = Einwaage in gLösung
X = Probe
T = Tracer
M = Mischung

$$\gamma_i = \frac{a_i^{208}}{a_i^{204}}$$

Wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist, ergeben sämtliche Standardlösungen übereinstimmende Werte für die Konzentration der ^{204}Pb-Lösung, die im Rahmen der Meßfehler gleich der aus der eingewogenen Menge Bleinitrat berechneten Konzentration der ^{204}Pb-Lösung sind. Das rechtfertigt die Annahme, daß die gravimetrisch bestimmten Konzentrationen der Blei-Standardlösungen richtig sind.

5.2. Messung der ^{210}Pb-Konzentration

Die Berechnung der ^{210}Pb-Konzentration K_D aus den massenspektrometrischen Daten erfolgte nach den Gleichung (5.2.) analogen Beziehungen:

(5.3.)

$$K_D = K_T \cdot \frac{1}{A_T} \cdot \frac{G_T}{G_D} \cdot a_T^{208} \cdot \delta_D \frac{\delta_M}{\delta_D - \delta_M}$$

und

(5.3.$^+$)

$$K_D = K_T \cdot \frac{1}{A_T} \cdot \frac{G_T}{G_D} \cdot a_T^{207} \cdot \beta_D \frac{\beta_M}{\beta_D - \beta_M}$$

wobei

K_D = ^{210}Pb-Konzentration in µMol/gLösung

$\delta_i = \frac{a_i^{210}}{a_i^{208}}$ und $\beta_i = \frac{a_i^{210}}{a_i^{207}}$ bezeichnen.

Die übrigen Größen haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (5.2.), wobei der Index D sich auf die RaD-Lösung bezieht.

In Tabelle 14 sind die gemessenen Isotopenverhältnisse der reinen RaD-Lösung aufgeführt. Die Einzelwerte stellen jeweils Mittelwerte aus einer Meßreihe von 10 Meßwerten dar. Der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler der Einzelmessung.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der drei Verdünnungsanalysen zusammengestellt. Als Mittelwert aus allen Messungen ergibt sich für die ^{210}Pb-Konzentration der RaD-Lösung

$$K_D = (0{,}02182 \pm 0{,}35\%)\ \mu\text{Mol}\ ^{210}\text{Pb/gRaD-II}$$ o

Tabelle 14

Isotopenverhältnisse der RaD-Lösung

Probe	$\delta_D = \frac{a_{210}}{a_{208}}$	$\beta_D = \frac{a_{210}}{a_{207}}$
1	3,3297 3,3233 3,2840 3,2778 3,3037 ± 0,0294	
2	3,2926 3,2755 3,2601 3,2830 3,2554 3,2856 3,2753 ± 0,0194	7,850 7,839 7,874 7,854 ± 0,030
Mittelwert:	3,284 ± 0,016	7,854 ± 0,030
SEV-Korr. :	3,300 ± 0,016	7,911 ± 0,030

Tabelle 15

Ergebnisse der ^{210}Pb-Verdünnungsanalysen

K_T = 120,57 ± 0,1%
A_T = 207,23
δ_D = 3,284 ± 0,49%
δ_D (SEV-Korr.) = 3,300 ± 0,49%
a_T^{208} = 0,5233 ± 0,13%
β_D = 7,854 ± 0,38%
β_D (SEV-Korr.) = 7,911 ± 0,38%
a_T^{207} = 0,2133 ± 0,14%

	1. Verd.Anal. (23.1.68)	2. Verd.Anal. (24.1.68)	3. Verd.Anal. (25.1.68)
G_T	0,31730 ± 0,1%	0,21205 ± 0,1%	0,21312 ± 0,1%
G_D	3,36916	2,26707	2,26087
δ_M	0,6159 ± 0,49%	0,6147 ± 0,73%	0,6206 ± 0,98%
β_M	1,498 ± 0,47%	1,501 ± 0,67%	1,510 ± 0,73%
$K_D(\delta)$	0,02184 ± 0,64%	0,02162 ± 0,92%	0,02207 ± 1,23%
$K_D(\beta)$	0,02179 ± 0,79%	0,02170 ± 0,93%	0,02204 ± 0,97%

6. Halbwertszeit von ^{210}Pb und Fehlerdiskussion

Aus der Gleichung (2.1.) für die Halbwertszeit:

$$T = \frac{K_D}{A_D} \cdot \ln 2$$

folgt als Bestimmungsgleichung für die Halbwertszeit von ^{210}Pb

$$T = 79{,}402 \cdot 10^{10} \cdot \frac{K_D}{A_D} \text{ (a)} \qquad (6.1.)$$

wobei

K_D in µMol ^{210}Pb/gLösung

und

A_D in dpm ^{210}Pb/gLösung

eingesetzt werden müssen.

Da sich Konzentration und spezifische Aktivität auf den gleichen Zeitpunkt beziehen, muß die für den 15.9.66 bestimmte Aktivität auf den Zeitpunkt der massenspektrometrischen Konzentrationsbestimmung umgerechnet werden.

Mit den Werten

$K_D(24.1.68) = (0{,}02182 \pm 0{,}35\%)$ µMol ^{210}Pb/gRaD-II o und

$A_D(24.1.68) = (7{,}782 \cdot 10^8 \pm 0{,}35\%)$ dpm ^{210}Pb/gRaD-II o

folgt aus Gleichung (6.1.)

$$T = 22{,}26 \text{ a}$$

In den angegebenen Standardabweichungen für Konzentration und spezifische Aktivität sind alle überschaubaren Meßfehler enthalten. Daraus ergibt sich als σ-Fehler der Halbwertszeit

$$\sigma_T = 0{,}11 \text{ a}$$

Nicht in Betracht gezogen ist hierin ein möglicher systematischer Fehler der ^{210}Pb-Konzentration, der durch eine Massendiskriminierung des Massenspektrometers selbst hervorgerufen wird. Mit einer geeigneten, in ihrer Isotopenzusammensetzung genau bekannten Eichlösung könnte dieser Effekt direkt gemessen werden. Wegen der sehr unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung der in ^{204}Pb angereicherten Lösung und der Standardlösungen kann aus den Ergebnissen der Verdünnungsanalysen mit diesen Lösungen eine Abschätzung über die Größe des Isotopie-Effektes gegeben werden. Voraussetzung ist dabei, daß die aus dem Ansatz der Lösungen berechneten Konzentrationen richtig sind.

Nimmt man an, daß die Massendiskriminierung beschrieben wird durch eine Beziehung der Form

$$\frac{a_{M_1}}{a_{M_2}} = \frac{a'_{M_1}}{a'_{M_2}} \left(1 + \varepsilon \cdot \frac{2(M_1-M_2)}{M_1+M_2}\right) \qquad (6.2.)$$

wobei a_{M_i} die tatsächliche und a'_{M_i} die gemessene Isotopenhäufigkeit der Masse M_i bezeichnen, dann wird in Gleichung(5.2) nur der Faktor $\frac{a_T^{204}}{a_X^{204}}$ durch diesen Effekt beeinflußt.

Aus Gleichung (6.2.) folgt mit

$\sum_i a_{M_i} = 1$, $\sum_i a'_{M_i} = 1$ und den gemessenen Isotopenhäufigkeiten der beiden Lösungen

$$\frac{a_T^{204}}{a_X^{204}} = \left(\frac{a_T^{204}}{a_X^{204}}\right)' \cdot (1 - \varepsilon \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2}) \qquad (6.3.)$$

Da die aus den Verdünnungsanalysen erhaltene Konzentration

der ^{204}Pb-Lösung bis auf die Fehlerbreite von $\pm$ 0,5% mit der angesetzten Konzentration übereinstimmt, ergibt sich aus Gleichung (6.3.)

$$| \varepsilon | \leq 0{,}4$$

(Direkte Messungen der Massendiskriminierung an $^{36}A/^{40}A$ durch NIER (28) ergaben dort $\varepsilon \approx 0{,}06$).

Bei der Bestimmung der ^{210}Pb-Konzentration nach Gleichung (5.3.) und (5.3.$^{+}$) wirkt sich die betrachtete Massendiskriminierung nur auf die Faktoren $a_T^{208} \cdot \delta_D$ bzw. $a_T^{207} \cdot \beta_D$ aus. Es ergibt sich aus Gleichung (6.2.)

$$\frac{a_T^{208} \cdot \delta_D - (a_T^{208} \cdot \delta_D)'}{a_T^{208} \cdot \delta_D} = \varepsilon \cdot 1{,}33 \cdot 10^{-2}$$

und

$$\frac{a_T^{207} \cdot \beta_D - (a_T^{207} \cdot \beta_D)'}{a_T^{208} \cdot \beta_D} = \varepsilon \cdot 1{,}33 \cdot 10^{-2}$$

Daraus folgt, daß der mögliche systematische Fehler der ^{210}Pb-Konzentration durch eine Massendiskriminierung $\leq$ 0,5% ist und damit höchstens die Größe des Meßfehlers erreicht.

Eine Störung der ^{210}Pb-Messung durch das ebenfalls mit der Masse 210 in der Probe enthaltene ^{210}Po ist nicht zu befürchten, da infolge des höheren Ionisierungspotentials bei einer Temperatur des Ionisierungsbandes von 2000°K die Ionisierungswahrscheinlichkeit mindestens um einen Faktor 10^{-2} kleiner als die des Pb ist. Bei dem Mengenverhältnis $^{210}Po/^{210}Pb$ = 1,7% ist damit eine Störung durch ^{210}Po zu vernachlässigen. Außerdem ist anzunehmen, daß wegen der leichteren Verdampfbarkeit der größte Teil des Poloniums schon während der Aufheizung der Probe verdampft.

7. Anwendung der ^{210}Po-Bestimmung in der Geochronologie

7.1. Methoden der physikalischen Altersbestimmung

Die physikalischen Methoden der geologischen Altersbestimmung basieren alle auf dem Zerfall in der Natur vorkommender langlebiger radioaktiver Isotope (z.B. ^{40}K, ^{87}Rb, ^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th). Das Bildungsalter t eines Minerals erhält man aus dem heutigen Verhältnis der Konzentration der Muttersubstanz M und des entsprechenden stabilen Endproduktes E nach der bekannten Beziehung:

$$t = \frac{1}{\lambda_M} \cdot \ln\left(1 + \frac{E}{M}\right) \qquad (7.1.)$$

Speziell auf das Isotop ^{238}U angewandt erfordert diese Art der Datierung die Bestimmung der Konzentration des ^{238}U und des radiogenen ^{206}Pb in der Probe. Von HOUTERMANS (1) wurde 1951 eine daraus abgeleitete Methode vorgeschlagen, bei der die Bestimmung der ^{238}U-Konzentration unter der Voraussetzung des radioaktiven Gleichgewichtes in der Zerfallsreihe nach der Beziehung

$$\left(^{238}U\right) = \frac{\lambda_{RaD} \cdot \left(^{210}Pb\right)}{\lambda_{238}} = \frac{A_D}{\lambda_{238}} \qquad (7.2.)$$

(die eingeklammerten chemischen Symbole bezeichnen die Konzentration des entsprechenden Isotops) durch die Messung der spezifischen ^{210}Pb(RaD)-Aktivität A_D ersetzt wird. Diese "RaD-Methode" hat den Vorteil, daß zur Aktivitätsbestimmung gegenüber einer chemischen Urananalyse wesentlich geringere Substanzmengen erforderlich sind. Darüber hinaus bildet das "RaD-Alter" aber auch eine wertvolle Ergänzung zum "^{238}U/^{206}Pb-Alter", da, wie KULP et.al. (29) bemerkt haben, der Vergleich der beiden Alterswerte Aussagen über das Gleichgewicht der Uranzerfallsreihe und damit Aufschluß über Verluste

von Zwischenisotopen (besonders des gasförmigen ^{222}Rn)in der geologischen Geschichte des Minerals ergibt, die die Alterswerte verfälschen können.

7.2. Vergleich der Methoden zur Messung der ^{210}Pb-Aktivität

Die Messung der ^{210}Pb-Aktivität kann, da die weiche ß-Strahlung des ^{210}Pb selbst nur außerordentlich schlecht meßbar ist, an der ß-Strahlung des ^{210}Bi oder an der α-Strahlung des ^{210}Po erfolgen. Zur Messung der ß-Aktivität des ^{210}Bi wurden von HOUTERMANS (1) Becherzählrohre und von PICCIOTTO et.al. (30) moderne low-level Fensterzählrohre mit Antikoinzidenzschirm verwendet. Die Reduzierung des Nulleffektes durch den Antikoinzidenzschirm auf ∿0,2 cpm ergibt für die letztere Zählmethode eine sehr niedrige untere Nachweisgrenze von etwa 12 dpm ^{210}Pb, gegenüber etwa 500 dpm für Becherzählrohre [+)]. Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß zur Absolutbestimmung der ^{210}Pb-Aktivität der Probe eine quantitative Abtrennung des ^{210}Pb und seiner Folgeprodukte erforderlich ist. Außerdem müssen die Zähler mit bekannten Vergleichpräparaten geeicht werden, was besonders für feste ß-Präparate erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die Eichung der Becherzählrohre ist zwar relativ einfach durchzuführen, doch liegt hier die Nachweisgrenze für viele praktische Fälle zu hoch. Gleiche Nachteile hat die Messung der α-Strahlung des ^{210}Po, wie sie von KULP et.al. (29) mit einem Szintillationszähler durchgeführt wurde. Auch hier bereitet die Herstellung geeigneter Eichpräparate die größten Schwierigkeiten. Außerdem muß im allgemeinen noch das relativ langsame Nachwachsen des ^{210}Po durch mehrere aufeinanderfolgende Messungen verfolgt werden, was in der Praxis sehr unbequem und zeitraubend ist.

[+)] In 1000 min Gesamtmeßzeit statistischer Fehler der Nettozählrate ± 3%

Alle diese Schwierigkeiten treten nicht auf bei der in dieser Arbeit angewandten α-spektrometrischen ^{210}Po-Bestimmung mit ^{208}Po als Tracer, die auch bereits von CROZAZ und FABRI (3) benutzt wurde. Der wesentliche Vorteil gegenüber allen anderen Zählmethoden besteht darin, daß hier weder eine quantitative Poloniumabtrennung noch eine Bestimmung der Zählausbeute des α-Detektors erforderlich ist. Die untere Nachweisgrenze, so wie sie hier definiert ist, liegt bei etwa 10 dpm ^{210}Po und ist damit vergleichbar mit den sehr empfindlichen ß-Messungen von PICCIOTTO. In der Praxis wird die Anwendbarkeit nur eingeschränkt durch die Bedingung, daß das ^{210}Po der Probe in gelöster Form vorliegen muß. Bei der Untersuchung von Uranmineralen läßt sich diese Bedingung dann nicht unmittelbar erfüllen, wenn die Proben nur durch Schmelzaufschlüsse in Lösung gebracht werden können (z.B. Zirkone), da dabei ein beträchtlicher Teil des Poloniums verdampfen kann. In diesen Fällen muß durch mindestens zwei Messungen im Abstand von einigen Monaten das Nachwachsen des ^{210}Po verfolgt werden.

7.3. ^{210}Po-Bestimmung an Uranpechblenden

Als Beispiel für die praktische Anwendbarkeit der ^{210}Po-Bestimmung wurden zwei Uranpechblenden aus der Gegend von Menzenschwand (Schwarzwald) untersucht.

Die feinpulverisierten Proben aus sehr reiner Pechblende wurden mit heißer, konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die salpetersaure Lösung wurde durch mehrfaches Einengen mit Salzsäure in eine salzsaure Lösung überführt. Die ^{208}Po-Tracer-Lösung wurde entweder mit der ungelösten Probe oder mit der salzsauren Lösung gemischt.

Von der Abscheidung des Poloniums mußte vor allem das in der Probenlösung enthaltene Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert werden, um eine Oxydation der freien Silberfläche zu verhindern.

Das geschah am besten durch Zugabe von Hydrazoniumchlorid. Als Kriterium für die vollständige Reduktion der Eisenionen diente die sichtbare Entfärbung der Lösung.

Tabelle 16

^{210}Po-Bestimmung an Uranpechblenden

Präparat	$\frac{dpm\ ^{210}Po}{mg\ Probe}$	% Uranäquivalent	Bemerkungen
	Probe AH - 39		
39-6	378,3 ± 1,0%	51,3	^{208}Po-Spike mit der ungelösten Probe gemischt
39-7	382,0 ± 1,4%	51,8	
39-8	448,3 ± 0,5%	60,8	
39-9	402,6 ± 0,7%	54,6	
39-10	158,5 ± 1,9%	21,5	^{208}Po-Spike mit der gelösten Probe gemischt
39-11+)	377,5 ± 0,6%	51,2	
39-12+)	370,2 ± 0,6%	50,2	
39-13+)	370,9 ± 0,6%	50,3	
	Probe AH - 38		
38-1+)	349,6 ± 0,7%	47,4	^{208}Po-Spike mit der gelösten Probe gemischt
38-2+)	359,8 ± 0,7%	48,8	
38-3+)	354,7 ± 0,7%	48,1	
38-4+)	354,5 ± 0,7%	48,1	^{208}Po-Spike mit der ungelösten Probe gemischt
38-5+)	357,1 ± 0,7%	48,4	
+) Probenlösung nie bis zur Trockene eingedampft			

In Tabelle 16 sind die aus der gemessenen ^{210}Po-Aktivität berechneten äquivalenten Urangehalte der beiden untersuchten Proben aufgeführt. Anhand der Ergebnisse für die Probe AH-39 wird deutlich, daß bei der Behandlung der Proben mit einiger Vorsicht verfahren werden muß. Bei der Herstellung der ersten Präparate (39-6 bis 39-10) wurde die salpetersaure Lösung z.T. mehrfach bis zur Trockene eingedampft. Dadurch kann, wie am

Ergebnis für Präparat 39-10 zu erkennen ist, mehr als 50% des ^{210}Po verloren gehen. Auch durch die Zugabe der ^{208}Po-Lösung vor der chemischen Behandlung kann dieser Fehler nicht vollständig eliminiert werden, wie besonders die Präparate 39-8 und 39-9 zeigen. Die scheinbare Erhöhung der ^{210}Po-Konzentration bei diesen Präparaten deutet darauf hin, daß das in salzsaurer Lösung zu der Probe hinzugegebene ^{208}Po leichter flüchtig ist als das erst langsam aus der Probe herausgelöste ^{210}Po und daher beim Eindampfen bis zur Trockene zuerst bevorzugt verdampft. Bei den folgenden, in Tabelle 16 mit einem $^{+)}$ gekennzeichneten Präparaten wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Probenlösung nie bis zur Trockene eingeengt wurde. Aus den im Rahmen der statistischen Fehler übereinstimmenden Ergebnissen für diese Präparate ist ersichtlich, daß bei derartiger Behandlung der Proben keine Verluste von Polonium auftreten. Das zeigen insbesondere die Präparate der Probe AH-38, bei deren Herstellung die ^{208}Po-Lösung sowohl mit der ungelösten als auch mit der gelösten Probe gemischt wurde.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wird deutlich, daß die Bestimmung der ^{210}Po-Aktivität in reproduzierbarer Weise möglich ist, wenn bei der chemischen Behandlung der Proben der relativ leichten Flüchtigkeit des Poloniums genügende Beachtung geschenkt wird. Bei Proben, die nur durch Schmelzaufschlüsse in Lösung gebracht werden können, muß daher entweder die Wiederherstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen ^{210}Po und ^{210}Pb abgewartet werden, oder es muß durch mehrfache Poloniumbestimmungen aus der Anwachskurve des ^{210}Po auf den Gleichgewichtswert extrapoliert werden.

Literaturverzeichnis

(1) HOUTERMANS, F.G.:
Sitz. Ber. der Heidelb. Akad. d. Wissenschaft., math.-naturw. Klasse, 1951, 2. Abh.

(2) JUNGE, C.E.:
H. Israel, A. Krebs " Kernstrahlung in der Geophysik" Springer-Verlag, 1962, S. 169

(3) CROZAZ, G., P. Fabri:
Earth Planet. Sci. Letters 1,446, (1966)

(4) BEGEMANN, F., F.G. Houtermans:
Sitz. Ber. Österr. Akad. Wiss. Math. Naturw. KL., Abh. IIa, 161 (7 u. 8), 1952

(5) ANTONOFF, G.N.:
Phil. Mag. 19, 825 (1910)

(6) ALBRECHT, E.:
Mitt. Ra. Inst. 123, Wien, Ber. IIa, 28, 925, (1919)

(7) CURIE, M., J. Curie:
J. Phys. Radium 10, 385 (1929)

(8) CURIE, J.:
J. Phys. Radium 10, 388, (1929)

(9) INTERNATIONAL RADIUM-STANDARD COMMISSION REPORT
Rev. Mod. Phys. 3, 427 (1931)

(10) WAGNER, F.:
ANL-4490, 5 (1950)

(11) TOBAILEM, J.:
J. Phys. Radium 16, 235, (1955)

(12) MERRITT, W.F., P.J. Campion, R.C. Hawkings:
Canad. J. Phys. 35, 16 (1957)

(13) HARBOTTLE, G.:
J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 6 (1959)

(14) PATE, B.D., C.C. Santry, L. Yaffe:
Canad. J. Chem. 37, 1000 (1959)

(15) ECKELMANN, W.R., W.S. Broecker, J.L. Kulp:
Phys. Rev. 118, 698 (1960)

(16) IMRE, L., G. Fabri, J. Dezci:
Ung. Acad. Wiss. Ber. Abt. Chem. Wiss.
Debrecen 19, 1 (1963)

(17) RAMTHUN, H.:
Z. f. Naturf. 19a, 1064, (1964)

(18) SELIGER, H.H.:
Int. J. Appl. Rad. Isotop 8, 29 (1960)

(19) IHLE, H.R., M. Karayannis, A.P. Murrenhoff:
IAEA Symposium on Radio isotope sample measurement techniques in Medicine and Biology
Wien, 24. - 28. Mai 1958

(20) FÜNFER, E., H. Neuert:
"Zählrohre und Szintillationszähler"
Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1959, S. 240

(21) NEUERT, H.:
"Kernphysikalische Meßverfahren"
Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1966, S. 190

(22) FIGGINS, P.E.:
"The Radiochemistry of Polonium"
NAS - NS - 3037, S. 20

(23) ERBACHER, O., K. Phillip:
Z. Phys. 51, 309, (1928)

(24) FELDMANN, J., M. Frisch:
Anal. Chem. 28, 2024 (1956)

(25) LANDOLT-BÖRNSTEIN:
Atom- und Molekularphysik 5. Teil
Atomkerne und Elementarteilchen, 1952, S. 351

(26) EICHELBERGER, J.F., K.C. Jordan, S.R. Orr, J.R. Parks
Phys. Rev. 96, 719 (1954)

(27) BRUNÉE, C., H. Voshage:
"Massenspektrometrie"
Verlag Karl Thiemig KG., München, 1964, S. 123

(28) NIER, A.O.:
Phys. Rev. 77, 789, (1950)

(29) KULP, J.L., W.S. Broecker, W.R. Eckelmann:
Nucleonics, 11, No. 8, 19, (1953)

(30) PICCIOTTO, E., G. Crozaz, W. De Breuck:
J. Geophys. Res. 69, 2597, (1964)

(31) DZHELEPOV, B.S., L.K. Peker:
"Decay Schemes of Radioactive Nuclei"
Herausgeber D.L. Allan
Pergamon Press, 1961

Diese Arbeit wurde in der Abteilung Geophysik der Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover, ausgeführt.
Ganz besonders danke ich Herrn Professor Lindenberger von der Freien Universität Berlin, der die Betreuung der Arbeit übernommen hat, und Herrn Dr. Wendt von der Bundesanstalt für Bodenforschung, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und an Ort und Stelle mit vielen Hinweisen und klärenden Gesprächen den Fortgang der Arbeit gefördert hat, für ihr reges Interesse, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben.

Herrn Professor Closs, dem Leiter der Abteilung Geophysik der Bundesanstalt für Bodenforschung schulde ich aufrichtigen Dank dafür, daß er es mir ermöglichte, die Arbeit in diesem Hause durchzuführen.

Herrn Diplom-Physiker Lenz danke ich für seine freundliche Hilfe bei der Durchführung der massenspektrometrischen Messungen. Mein besonderer Dank gebührt Herrn Schorn für seine wertvolle Unterstützung bei der Wartung der elektronischen Apparatur sowie für den sehr sorgfältigen Bau der Vakuumkammer für den Halbleiterdetektor. Nicht zuletzt bin ich meiner Assistentin, Fräulein Deneke, zu Dank verpflichtet, die mir bei den chemischen Arbeiten und den Messungen viel geholfen hat.

Lebenslauf

Am 31.12.1936 wurde ich als der Sohn des Diplom-Ingenieurs Rudolf Höhndorf in Berlin geboren. Von 1945 bis 1947 besuchte ich die Volksschule und anschließend bis zum Abitur im Frühjahr 1955 die Oberschule in Berlin-Adlershof. Mein Physikstudium begann ich im Herbst 1955 an der Humboldt-Universität zu Berlin. Aus politischen Gründen mußte ich im Herbst 1958 nach West-Berlin übersiedeln, wo ich mein Studium an der Freien Universität fortsetzte. Im Frühjahr 1961 begann ich am II. Physikalischen Institut unter Leitung von Herrn Professor Honerjäger meine Diplomarbeit, die sich mit der Messung der Dielektrizitätskonstanten von hochverdünnten Elektrolytlösungen befaßte. Nach dem Diplomexamen im Frühjahr 1963 siedelte ich nach Hannover über, wo ich seit September 1963 als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Geophysik der Bundesanstalt für Bodenforschung beschäftigt bin. Meine Tätigkeit galt hier vorwiegend Problemen der physikalischen Altersbestimmung von Gesteinen. Im Januar 1966 heiratete ich und habe zwei Kinder.

Offsetdruck-E. Böttger
3)Hannover-Linden
Herbartstr. 5 Tel. 440712